

N° D'ORDRE :

235

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE MAURIN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU
TRITHIOCARBONATE DE SODIUM CS_3Na_2 . HYDRA-
TES FORMÉS EN PRÉSENCE DE VAPEUR D'EAU.
ALLOTROPIE ET THERMOLYSE SOUS VIDE DU SEL
ANHYDRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1962 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN.....	<i>Président.</i>
CH. BOUHET.....	} <i>Assesseurs.</i>
J. SALVINIEN.....	
P. SILBER.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N^o D'ORDRE :

235

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE MAURIN



1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU
TRITHIOCARBONATE DE SODIUM CS_3Na_2 . HYDRA-
TES FORMÉS EN PRÉSENCE DE VAPEUR D'EAU.
ALLOTROPIE ET THERMOLYSE SOUS VIDE DU SEL
ANHYDRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1962 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN.....	<i>Président.</i>
CH. BOUHET.....	} <i>Assesseurs.</i>
J. SALVINIEN.....	
P. SILBER.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1962

FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Doyen . . . B. CHARLES, Mathématiques pures.

Assesseur . . R. JOUTY, Physique.

MM.

<i>Professeurs honoraire</i>	{	J. PAVILLARD, R. JACQUES, M. CASTERAS, E. CARRIÈRE, E. TURRIÈRE, J. SOULA, G. DENIZOT.
----------------------------------	---	--

MM.

<i>Professeurs titulaires</i>	{	M. MOUSSERON	Chimie.
		L. EMBERGER	Botanique.
		C. BOUHET	Physique.
		P. MATHIAS	Zoologie et Biologie générale.
		P. CHATELAIN	Minéralogie et cristallographie.
		O. TUZET (M ^{lle})	Zoologie et biologie animale.
		G. CAUQUIL (M ^{lle})	Chimie.
		J. GRANIER	Physique.
		J.-L. TROCHAIN	Botanique coloniale.
		J. SALVINIEN	Chimie physique.
		G. COUCHET	Mécanique supérieure.
		J.-P. KAHANE	Analyse supérieure.
		A.-M. VERGNOUX (M ^{lle})	Physique.
		P. SILBER	Chimie minérale.
		J. AVIAS	Géologie.
P. VIELES	Chimie.		
J. RABINOVITCH	Physique.		
E. KAHANE	Chimie biologique.		
J.-J. MOREAU	Mécanique rationnelle.		
J. MOTTE	Botanique.		
R. NOZERAN	Botanique.		

M.

<i>Professeur associé</i>	{	E. AKUTOWICZ	Mathématiques.
-------------------------------	---	------------------------	----------------

MM.

<i>Professeurs sans chaire</i>	{	J. CHARLES (M ^{me})	Mathématiques.
		G. CHALIN	Physique.
		R. JACQUIER	Chimie.
		DE POUQUES (M ^{lle})	Botanique.
		R. LAFONT	Physique.
		I. ASSENMACHER	Physiologie animale.
		P. MURAOUR	Géophysique appliquée.

PROFESSEURS (suite)

MM.

Maîtres
de
Conférences

J. FALGUEIRETTES	Minéralogie.
L. EUZET	Zoologie.
C. ROUMIEU	Mathématiques.
J. PERETTI	Physique.
M. MATTAUER	Géologie.
P. CAILLON	Physique.
J. RÉMY	Géologie.
G. TOURNE	Chimie minérale.
H. ANDRILLAT	Astronomie.
VERNET-CORNUBERT (M ^{me})	Biologie animale.
A. BONNET	Botanique.
P. DEMANGEON	Géologie.
E. GROUBERT	Physique.
H. CRISTOL	Chimie.
LAFON (M ^{me})	Mathématiques.
J. ROUZAUD	Chimie.

MM.

Chargés d'En-	{ M. LEFRANC	Mathématiques.
seignement	{ A. MARTINEAU	Mathématiques.

Secrétaire principal : E. SIAU.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR PIERRE SILBER

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

Hommage de profonde gratitude

A LA MÉMOIRE DE MON BEAU-PÈRE

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A TOUS LES MIENS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de M. le Professeur Pierre Silber.

Je voudrais exprimer ici à mon Maître ma profonde et respectueuse reconnaissance. Sa bienveillante attention et ses conseils m'ont constamment éclairé au cours de ce travail, et sa sollicitude et ses encouragements ont été pour moi un précieux réconfort.

Que tous mes camarades du Laboratoire soient assurés du prix que j'attache à leur amitié.

M. A. Chrétien, Professeur à la Sorbonne, m'a fait le grand honneur d'accepter de faire partie du jury de ma thèse : qu'il me soit permis de lui exprimer ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie très vivement M. le Professeur Bouhet et M. le Professeur Salvinien, d'avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU TRITHIOCARBONATE DE SODIUM CS_3Na_2 HYDRATES FORMÉS EN PRÉSENCE DE VAPEUR D'EAU. ALLOTROPIE ET THERMOLYSE SOUS VIDE DU SEL ANHYDRE (*)

Par M. MAURIN

INTRODUCTION

Bien que Berzélius (1) ait signalé l'existence de trithiocarbonates d'anion CS_3^- dès 1826, nos connaissances sur ces sels comportent de sérieuses lacunes. C'est notamment le cas du trithiocarbonate de sodium. Les quelques travaux qui lui ont été consacrés intéressent presque exclusivement des solutions aqueuses ou alcooliques (2) (3). Une publication récente (4) porte essentiellement sur l'hydrolyse de ce trithiocarbonate en solution et sur ses réactions avec l'éthanol. Mais on sait fort peu de choses sur l'espèce chimique elle-même. On s'accorde sur son extrême hygroscopicité. Plusieurs formules ont été avancées pour des hydrates, mais sans justification expérimentale satisfaisante. Dans l'ensemble, les propriétés du trithiocarbonate de sodium sont mal connues du fait de difficultés rencontrées pour préparer et pour conserver des échantillons purs.

Le but de notre travail était tout d'abord d'isoler un produit de pureté garantie pour qu'une étude systématique des propriétés de l'espèce chimique devienne possible. A cette fin, nous avons repris la méthode par laquelle Yeoman (5) prépare des cristaux déliquescents jaunes de formule $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En fait, cette méthode fournit un trithiocarbonate de teneur en eau variable. Mais le passage au sel anhydre s'est avéré facile. Ce dernier nous a servi de point de départ.

Nous avons commencé par étudier l'hydratation de ce trithiocarbonate anhydre par la vapeur d'eau. Les quatre premiers chapitres de ce travail y sont consacrés.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 1962 devant la Commission d'examen.

Une étude par pesée continue à température ambiante a tout d'abord permis de dégrossir le problème.

Elle est suivie d'une étude par voie isotherme et en vase clos qui a permis d'isoler trois hydrates définis tout en apportant des précisions sur les conditions de leurs transformations mutuelles.

Le chapitre III est consacré à la mesure des tensions de dissociation de ces hydrates dans le but de délimiter leurs domaines d'existence et de fixer les conditions de leur préparation.

Les déterminations radiocristallographiques exposées au chapitre IV ont été menées de pair avec les études des deux chapitres précédents. Elles en recourent les conclusions tout en les complétant (*).

Nous avons abordé ensuite l'étude de la thermolyse sous vide du trithiocarbonate de sodium anhydre. Il est apparu qu'avant de se décomposer, ce sel subit une transformation allotropique. Cette allotropie, puis la décomposition thermique, font l'objet des deux derniers chapitres.

Généralités.

Dosages.

La gravimétrie du sodium comme sulfate neutre est très précise si l'on évite les pertes par projection lors de la mise en solution de la prise d'analyse et lors de l'addition d'acide sulfurique (solution à 20 p. 100). Le premier extrait sec est repris à l'acide sulfurique concentré, évaporé à nouveau, puis calciné à 800°. L'erreur est inférieure à 5 p. 1 000, sauf avec le trithiocarbonate anhydre où elle atteint 1 p. 100 à cause de l'hygroscopicité du produit.

Le soufre total est dosé par la méthode de Zimmerman (6) dont nous rappelons le principe : attaque d'une prise par la vapeur de potassium en tube scellé, hydrolyse chlorhydrique et distillation du gaz sulfhydrique qui est converti en sulfure de cadmium, puis iodométrie. Ce même procédé, mais sans attaque au potassium, nous a servi à doser le soufre « réducteur » (un atome de soufre par CS_3). Cette méthode est plus rapide que celles préconisées habituellement pour doser le soufre et pour distinguer le soufre réducteur dans les substances miné-

(*) Quelques résultats importants de ces quatre chapitres ont fait l'objet d'une note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences : P. SILBER et M. MAURIN, *C. R.*, 1958, **247**, 602.

Le fichier de données X de l'A. S. T. M., dans sa série de cartes n° 8 publiée aux U. S. A. fin 1959, renferme, sous le n° 8-0034, une liste de raies d'un trithiocarbonate de sodium de composition et d'origine non précisées. A notre avis, il doit s'agir de $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$.

rales. Avec nos produits, elle a fourni des résultats comparables. La dispersion des résultats est de l'ordre de 1 p. 100.

Le carbone est déterminé en mesurant le volume de gaz carbonique produit par la combustion d'une prise d'analyse dans un courant d'oxygène (appareil du type Guillemot-Herrmann muni d'un absorbeur de gaz sulfureux).

A l'usage, les propriétés du trithiocarbonate de sodium se sont révélées telles que la détermination de la teneur en eau des échantillons est simple et précise aussi longtemps que la déliquescence a été évitée : il suffit de peser avant et après séjour jusqu'à poids constant dans un dessiccateur garni d'anhydride phosphorique.

Par rapport au sodium, les dosages de soufre donnent systématiquement des résultats par défaut, jusqu'à 3 p. 100 pour le soufre total. Cette constatation n'est pas nouvelle. Il semble que ce soit le cas de la plupart des combinaisons de métaux alcalins de teneur en soufre élevée. Les dosages de Ingram et Toms (4), par exemple, accusent des défauts de soufre encore plus élevés que les nôtres.

Comme critère de pureté de nos produits, nous avons choisi leur teneur en sodium et leur teneur en eau parce que les déterminations analytiques correspondantes sont très précises. Ce choix se trouve justifié *a posteriori* par l'ensemble des résultats que nous avons accumulés au cours de notre étude d'hydratation du sel anhydre. Le tableau I du chapitre II est significatif à ce sujet.

Préparations par la méthode de Yeoman.

Partant d'une solution d'alcoolate de sodium (2 g de métal et 100 cm^3 d'alcool éthylique absolu), on sature d'hydrogène sulfuré sec à la température ambiante. On ajoute un excès de sulfure de carbone redistillé (30 cm^3), puis on chauffe pendant 3 ou 4 heures à 60° C. La solution prend une belle couleur rouge-orangé. Pendant le refroidissement, du trithiocarbonate commence à cristalliser. Mais il faut ajouter de l'éther sec pour précipiter le sel. Avec les proportions de réactifs indiquées, on recueille une dizaine de grammes de substance. Le rendement ne s'améliore pas de façon sensible en refroidissant à 0° au moment de la précipitation. Toutes ces opérations se font sous courant d'hydrogène sec dans un ballon à plusieurs tubulures rodées.

Les cristaux formés sont décantés, lavés à l'éther et séchés sous courant d'hydrogène sec. Leur couleur va du jaune franc à l'orangé. Leur analyse chimique montre qu'il ne peut s'agir que d'un trithiocarbonate CS_3Na_2 qui renferme de l'eau. Mais la teneur en eau est inférieure à celle d'un monohydrate et variable d'une préparation à l'autre. En opérant comme Yeoman, nous avons recueilli des produits

de formule comprise entre $\text{CS}_3\text{Na}_2, 0,3 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2, 0,7 \text{ H}_2\text{O}$. De plus, le sel est plus riche qu'un monohydrate, jusqu'à deux moles d'eau par mole CS_3Na_2 , lors d'une dessiccation délibérément insuffisante de l'un des réactifs mis en œuvre. La méthode se prête donc mal à l'obtention directe d'un produit défini.

Passage au sel anhydre.

Sous vide et en présence d'anhydride phosphorique frais, les cristaux de Yeoman donnent rapidement un solide rose dont la composition répond à la formule CS_3Na_2 (*).

Une série d'essais préliminaires effectués jusque vers 100° a montré que ce sel anhydre ne se décompose pas sous vide, et qu'il est inerte à l'oxygène et au gaz carbonique mais à l'abri de l'humidité seulement.

D'autre part, ce sel n'est pas hydrolysé par la vapeur d'eau au voisinage de la température ambiante.

Avec le trithiocarbonate de sodium anhydre nous disposons donc d'une matière première convenable. En fait, nous verrons que la manipulation de l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ est plus aisée que celle du sel anhydre. Ce dernier n'est préparé qu'au dernier moment dans l'appareil même qui sert à son étude.

CHAPITRE PREMIER

Étude de l'hydratation

du trithiocarbonate de sodium par pesée continue.

A. — Généralités et techniques expérimentales.

D'après nos essais préliminaires le trithiocarbonate de sodium semble donner au moins un hydrate en présence d'une quantité limitée d'eau apportée par exemple par des réactifs mal séchés. Or, de très nombreux hydrates salins se dissocient suivant le type général : solide 1 $\rightleftharpoons$ solide 2 + gaz, et on sait que pour l'étude de réactions de ce type l'analyse thermogravimétrique constitue une méthode commode et souvent fructueuse. Nous avons donc étudié l'hydratation

(*) Ingram et Toms (*) sont arrivés au même résultat en utilisant une méthode de préparation différente. Leur publication précède notre note aux *Comptes Rendus* de 6 mois.

du trithiocarbonate de sodium, puis sa déshydratation, par pesée continue, mais en adaptant la méthode à notre cas particulier. Le trithiocarbonate est relativement fragile. Son hydrolyse par la vapeur d'eau intervient dès que la température s'élève sensiblement au-dessus de l'ambiante. Nous avons donc opéré à la température ordinaire. L'échantillon est mis sous courant d'azote de débit constant et de teneur en vapeur d'eau fixe au cours d'une même expérience. D'un essai au suivant, la teneur en eau de l'azote est modifiée, ce qui revient à modifier la vitesse d'hydratation ou de déshydratation. On peut enregistrer de la sorte un réseau de courbes de prise ou de perte de poids, en fonction du temps.

Nous utilisons une thermobalance Chevenard à enregistrement graphique, munie d'un tube laboratoire formant cloche et qui permet d'opérer en atmosphère conditionnée. Avant d'arriver dans le tube laboratoire, l'azote d'une bouteille traverse successivement :

- a) un détendeur débitmètre système Gauthier étalonné de 40 à 600 $\text{cm}^3/\text{minute}$;
- b) deux colonnes vigreux garnies d'anhydride phosphorique qui séchent le gaz industriel dont le taux d'humidité est variable ;
- c) deux barboteurs de 500 cm^3 à verre fritté, garnis d'acide sulfurique et qui servent de source de vapeur d'eau.

Au voisinage du creuset, l'écoulement gazeux doit se faire sans poussées ni tourbillons qui viendraient perturber l'enregistrement des variations de poids. Avec notre montage, cloche d'un diamètre intérieur de 4 cm et creuset de 2 cm de diamètre, les perturbations commencent lorsque les débits dépassent 200 $\text{cm}^3/\text{minute}$. Dans tous nos essais nous avons utilisé un débit fixe de 45 $\text{cm}^3/\text{minute}$.

La teneur en vapeur d'eau de l'azote est maintenue constante pendant toute la durée d'une expérience. A cet effet, les barboteurs sont thermostatés. Les débits gazeux étant faibles, la réserve de solution sulfurique est suffisante pour que sa composition varie peu du début à la fin d'une opération. Une perte d'eau est décelable dans le premier barboteur mais la composition de la solution sulfurique du second est pratiquement fixée. L'ensemble peut être considéré comme une source de vapeur de tension fixe, avec une solution donnée et à une température déterminée. Notons que du fait du débit gazeux, la pression partielle de vapeur d'eau dans l'azote est sans doute inférieure aux tensions d'équilibre des différentes sources d'eau prises au repos et en vase clos. Mais comme la connaissance précise de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'azote est sans objet pour notre étude, nous avons trouvé plus simple de repérer les sources de vapeur par leurs tensions d'équilibre.

Dans quelques essais, nous avons remplacé les barboteurs à acide sulfurique par deux colonnes en série garnies d'un hydrate salin de

tension de dissociation connue. Ce 2^e type de source de vapeur donne satisfaction lui aussi, mais il est moins souple d'emploi que le précédent.

Nos produits sont déliquescents. Il faut les mettre en place aussi vite que possible sur la balance Chevenard étalonnée au préalable. L'échantillon est pesé à l'abri de l'air dans un creuset taré et conservé sur anhydride phosphorique jusqu'au moment de son emploi. L'étalonnage se fait avec un second creuset dont on ajuste le poids au milligramme près à celui du creuset garni de l'échantillon.

L'expérience a montré que les courbes les plus intéressantes s'obtiennent lorsque le produit est disposé en couche mince au fond du creuset. Le poids de trithiocarbonate mis en œuvre ne dépasse pas 150 mg, ce qui permet de choisir une sensibilité qui se traduit par un déplacement du trait de l'enregistreur de 246 mm pour une variation de poids de 100 mg.

B. — Résultats expérimentaux.

Nous ne détaillons que ceux des essais qui ont donné des indications nettes sur l'existence d'hydrates du trithiocarbonate de sodium, et ceux qui permettent de porter un jugement sur la méthode dynamique d'hydratation employée.

a) **Hydratation.** — Au repos, la tension d'équilibre des différentes sources de vapeur d'eau utilisées serait comprise entre 0,5 et 13,2 mm Hg à 20° C.

Les courbes de la figure 1 représentent les prises de poids en fonction de la durée exprimée en heures. Les prises de poids sont exprimées en moles d'eau par mole de sel CS_3Na_2 anhydre.

Courbe A : poids de sel mis en œuvre : 102 mg ; source de vapeur d'eau : solution sulfurique à 30 p. 100.

Tension d'équilibre de la source : 13,2 mm Hg. A la fin de l'opération, arrêtée pour une teneur en eau un peu supérieure à celle de la formule $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, le creuset renferme des gouttes de solution. La courbe elle-même ne présente aucun accident intéressant.

Courbe B : Poids de sel : 118 mg ; source de vapeur : Cl_2Sr , 6 H_2O ; tension d'équilibre de la source : 5,77 mm Hg.

La courbe s'infléchit nettement un peu avant la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. La prise d'eau moyenne pour 100 mg de CS_3Na_2 , qui est de 2,9 mg par heure avant cet accident, tombe à 0,8 mg/heure de suite après. Elle se maintient à cette valeur jusqu'au voisinage de la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ où l'on remarque un point d'inflexion peu net.

Courbe C : Poids de sel : 120 mg ; source de vapeur : solution sulfurique à 55 p. 100 ; tension d'équilibre de la source : 4,4 mm Hg.

Cette courbe représente la seconde partie d'une expérience menée comme les autres à partir du sel anhydre. On voit que l'hydratation s'arrête pendant une durée considérable lorsque le solide a la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2, 3 \text{H}_2\text{O}$. Au cours de la première partie de l'expérience, qui n'est pas représentée, l'hydratation marque un arrêt net pour la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$.

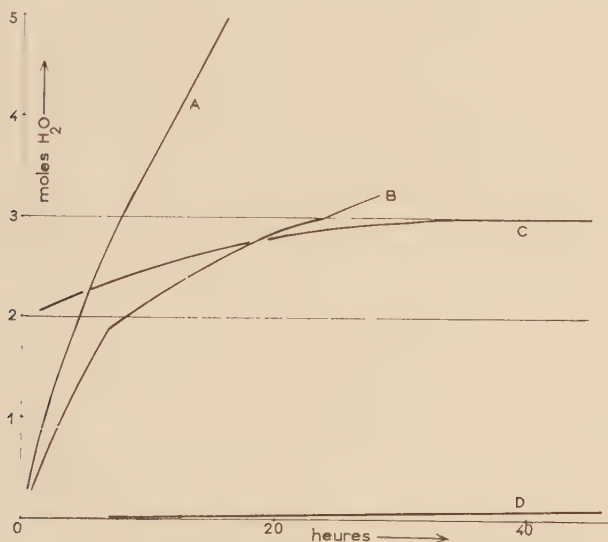


Fig. 1.

Courbe D : Poids de sel : 105 mg ; source de vapeur : solution sulfurique à 72 p. 100 ; tension d'équilibre de la source : 0,5 mm Hg.

Après 50 heures, la prise en poids est très petite. L'essai a été poursuivi pendant 400 heures. La composition de l'échantillon correspond alors à $\text{CS}_3\text{Na}_2, 1 \text{H}_2\text{O}$. Mais l'hydratation n'est pas terminée.

La courbe présente peu d'intérêt, si ce n'est qu'elle révèle qu'une tension de vapeur d'eau très faible suffit pour que le trithiocarbonate de sodium anhydre commence à fixer de l'eau.

b) Déshydratation. Une prise de sel anhydre est hydratée sur la balance dans les conditions de l'essai d'hydratation B jusqu'à la teneur en eau recherchée. Puis la source de vapeur est mise hors circuit. L'azote est envoyé sur un desséchant avant de balayer le tube laboratoire. Les courbes de pertes de poids s'enregistrent dans un délai raisonnable lorsque l'azote est séché sur anhydride phosphorique. La figure 2 schématise trois de ces courbes. La composition des échan-

tillons au début de la déshydratation correspond à $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4,37 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4,25 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3,37 \text{H}_2\text{O}$, respectivement. Toujours au début de la déshydratation, l'échantillon le moins riche en eau paraissait « sec ». Les deux autres semblaient « humides » par endroits.

Il ne devrait donc pas exister d'hydrate renfermant plus de 4 molécules d'eau.

On voit que les 3 courbes s'arrêtent par un palier de composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Les essais ont été arrêtés avant qu'une nouvelle perte d'eau se manifeste. Les trois courbes présentent un point d'in-

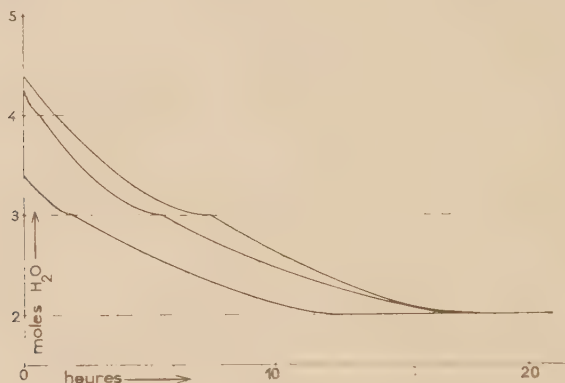


Fig. 1.

flexion d'ordonnée $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Ces deux indications concordent avec celles des courbes d'hydratation. L'une des courbes de déshydratation se singularise par un changement de pente pour la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

C. — Interprétation.

Nos courbes d'hydratation et de déshydratation ressemblent à celles qu'on enregistre en thermogravimétrie où l'on attribue un palier de poids constant au maintien d'une espèce définie, et un point d'inflexion à la formation transitoire d'une phase dont la composition est généralement proche de l'ordonnée de ce point. Nous les interprétons de la même manière.

Ainsi, les courbes des figures 2 et 3 présentent soit un palier, soit un point d'inflexion, pour deux compositions définies : $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. L'existence de ces deux hydrates semble donc certaine.

Une seule courbe révèle un ralentissement temporaire pour la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Bien que ce dernier accident corresponde à un essai isolé sur un échantillon qui renfermait peut-être un peu de

solution au départ, nous le considérons néanmoins comme un indice à retenir, car l'allure générale des courbes change beaucoup avec les conditions expérimentales. A ce point de vue, deux facteurs exercent une influence considérable :

- a) la tension de vapeur de la source d'eau,
- b) la masse de sel mise en jeu.

a) Lorsque la vitesse d'hydratation s'accroît, un palier d'abord bien marqué se raccourcit puis disparaît de la courbe. Un point d'inflexion plus ou moins net peut prendre la place du palier. Les courbes A à D de la figure mettent en relief cette évolution. D'après la courbe A, il pourrait sembler qu'on passe sans intermédiaire du trithiocarbonate anhydre à la solution aqueuse. En généralisant, on peut donc craindre qu'une phase solide définie passe inaperçue.

b) Lorsqu'on augmente la quantité de solide mise en œuvre, les accidents caractéristiques des deux hydrates envisagés s'estompent. Il en résulte que certaines courbes ne fournissent plus que des renseignements d'un intérêt douteux.

En conclusion, la méthode s'avère délicate d'emploi. Elle est susceptible de révéler l'existence d'hydrates dans des conditions expérimentales favorables puisque certaines de nos courbes présentent des paliers qui correspondent à des hydrates du trithiocarbonate de sodium que nous avons isolés ultérieurement par d'autres méthodes. Mais on peut craindre qu'elle n'indique pas tous les hydrates qu'un sel est capable de donner en présence de vapeur d'eau. Telle que nous l'avons utilisée, la méthode a surtout servi à dégrossir le problème posé en montrant que notre sel de sodium commence à fixer de l'eau sous une tension de vapeur très petite et qu'il donne au moins deux hydrates.

CHAPITRE II

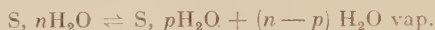
Étude par voie isotherme et en vase clos des équilibres d'hydratation du trithiocarbonate de sodium

1^o Principe de la méthode.

Lorsqu'un sel donne une série d'hydrates comme cela semble être le cas du trithiocarbonate de sodium, l'une des meilleures méthodes pour reconnaître les espèces définies tout en précisant les conditions de leurs transformations mutuelles, consiste à opérer en vase clos, par voie isotherme, en modifiant la tension de vapeur qui les surmonte. Rappe-

lons-en le principe en écartant l'éventualité de la formation de solutions solides et en supposant que les phases solides qui interviennent sont bien cristallisées.

Chaque hydrate défini d'un sel S se dissocie suivant un équilibre mono-variant qui peut s'écrire :



A une température donnée, les deux solides ne peuvent donc subsister à l'équilibre que sous une seule pression partielle de vapeur d'eau qui est la tension de dissociation de l'hydrate le plus riche en eau. Prenons la représentation graphique usuelle pour schématiser une déshydratation isotherme (fig. 3, en abscisse : composition exprimée en moles

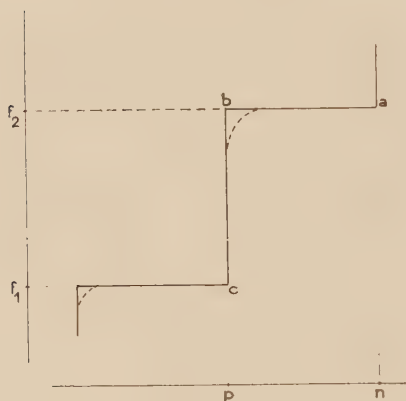


Fig. 3.

d'eau par mole de sel ; en ordonnée : tensions). En soutirant par pompage la vapeur émise en vase clos, l'hydrate riche S, nH_2O se transforme progressivement en hydrate pauvre S, pH_2O . Si l'on reste constamment au voisinage immédiat de l'équilibre pendant cette opération, la composition globale de la fraction condensée du système est représentée par le segment horizontal $a-b$ (tension fixe f_2). Dès que l'hydrate riche a disparu, la variance du système augmente d'une unité. La tension

s'abaisse brutalement par pompage jusqu'à une nouvelle valeur fixe f_1 , où se manifeste un nouvel équilibre entre l'hydrate S, pH_2O et un autre hydrate de degré d'hydratation plus petit ou bien le sel anhydre. L'intervalle de tension f_1/f_2 représente le domaine d'existence à l'état pur de l'hydrate S, pH_2O (segment vertical $b-c$).

Dans les conditions idéales que nous venons d'envisager, segments verticaux et horizontaux se coupent à angle droit, alors que les courbes expérimentales présentent généralement un arrondi qu'on attribue à une certaine solubilité du gaz dans les différents solides. Cette solubilité dépend de la pression. Il en résulte une déviation de la verticale plus ou moins nette suivant le cas, mais d'amplitude suffisamment limitée pour qu'on puisse la négliger (tirets de la fig. 4). En général, la partie rectiligne des segments horizontaux et verticaux permet de définir sans ambiguïté les tensions de dissociation et les domaines d'existence des espèces définies qui peuvent se former à la température de l'étude.

2° Technique expérimentale.

Une série préliminaire de mesures a montré que les tensions de dissociation de nos sels sont petites et qu'on pouvait s'attendre à des différences de tensions faibles entre hydrates voisins. D'autre part, le seul produit défini dont nous disposions au début de cette étude était le sel anhydre CS_3Na_2 préparé selon les indications de la page 1224. Nous avons donc mis au point une méthode expérimentale qui permet d'une part de procéder indistinctement à l'hydratation ou la déshydratation isotherme des échantillons avec une grande souplesse, d'autre part de mesurer les tensions d'équilibre avec une précision satisfaisante.

On observe par pesée les variations de teneur en eau d'un échantillon lorsqu'il est mis en présence d'une solution sulfurique de concentration convenable, sous vide et à température constante. A l'équilibre, le poids de l'échantillon se maintient fixe. La tension de vapeur de la solution sulfurique est égale alors à la tension de dissociation cherchée. L'hydratation ou la déshydratation des échantillons est provoquée respectivement par dilution ou par concentration de la solution sulfurique.

Mode opératoire. — Un tube rodé renferme 30 à 40 cm^3 de solution aqueuse sulfurique au-dessus de laquelle est disposé un pèse-filtre taré qui renferme de 100 à 400 mg de sel. On fait une première fois le vide pour dégazer la solution sulfurique qui est agitée à l'aide d'une barrette magnétique. Après quoi, on parfait le vide et on place le tube en thermostat.

Nous admettons que l'équilibre de tension est atteint si deux pesées de l'échantillon espacées de 24 heures, concordent à 4/10 mg près, ce qui entraîne une erreur maximale de 2/100 de mole d'eau dans la détermination du degré de l'hydratation. On détermine alors les tensions de vapeur d'eau de la solution sulfurique par la méthode indirecte décrite plus bas.

Après chaque pesée qui est nécessairement précédée d'une rentrée d'air dans le tube laboratoire, la solution sulfurique est agitée et dégazée.

Toutes ces opérations se renouvellent après chaque modification de la concentration de la solution sulfurique.

Détermination des tensions de vapeur des solutions sulfuriques.

— Nous mesurons la densité des solutions avec des pipettes de Cornec-Cottet. Ces pipettes, d'un volume utile de l'ordre de 2 cm^3 , sont étalonnées au préalable à 20° C avec de l'eau distillée. Elles donnent la densité avec une erreur $\Delta d < 10^{-3}$.

Connaissant la densité d'une solution sulfurique, sa tension de vapeur s'obtient par interpolation graphique sur des courbes tracées d'après les données des tables de Greenvald (7) qui lient la densité à la concentration et la concentration à la tension de vapeur.

La figure 4 reproduit l'allure des deux courbes dans le domaine de concentration utilisée : densité-concentration en trait plein, concentra-

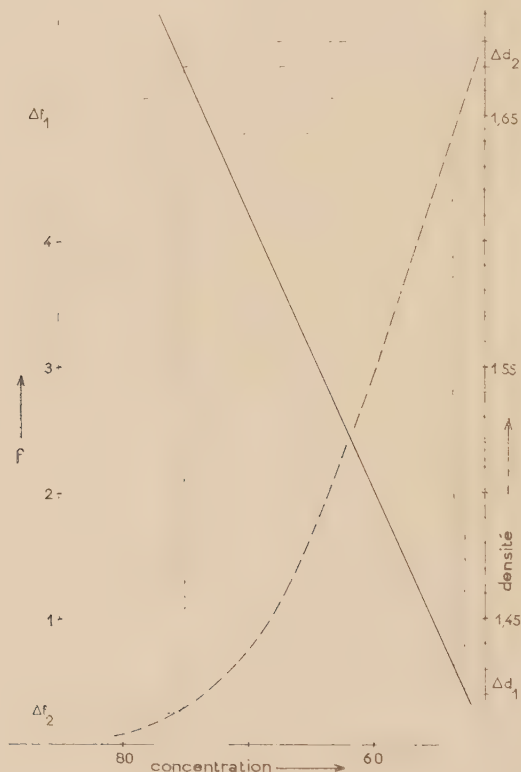


Fig. 4.

tion-tension en tirets. La première est très proche d'une droite. La seconde présente une courbure accusée pour les solutions qui titrent de 65 à 85 p. 100 d'acide. Il s'ensuit que l'erreur absolue sur la tension de vapeur varie avec la concentration des solutions sulfuriques. Elle est plus grande pour les solutions diluées à forte tension de vapeur.

Prenons deux exemples qui utilisent tous deux le même écart de densité : $\Delta d_1 = \Delta d_2 = 10^{-2}$, écart choisi arbitrairement grand pour être convenablement représenté sur la figure. On voit que :

1° dans la partie rectiligne des deux courbes, Δd_1 entraîne l'erreur $\Delta f_1 \neq 3/10$ mm Hg ;

2° dans la partie concave de la courbe des pressions, Δd_2 entraîne une erreur Δf_2 voisine de $1/10$ mm Hg.

En fait, l'erreur absolue est 10 fois plus petite puisque les densités sont connus à mieux que 10^{-3} près.

Il faut tenir compte aussi de l'erreur due aux fluctuations de température du thermostat : $\Delta t < \frac{2}{10}$ de degré. Nous allons l'estimer dans les deux régions de concentration correspondant approximativement à d_1 et d_2 de la figure 4. Greenvald donne la formule :

$$\log f \text{ mm} = A - \frac{B}{T}$$

on en tire :

$$df = f B \frac{dT}{T^2}.$$

Pour les deux régions choisies, nous avons :

	Concentration de SO_4H_2	f	B	$\frac{dT}{T^2}$	Δf
(d_1) . . .	75 p. 100	$2,84 \cdot 10^{-1}$	2 810	$2,4 \times 10^{-6}$	$19,3 \times 10^{-4}$
(d_2) . . .	50 p. 100	6.2	2 357	$2,4 \times 10^{-6}$	35×10^{-3}

Au total, Δf ne dépasse sûrement pas $\frac{1}{20}$ mm Hg dans le plus mauvais des cas, c'est-à-dire avec les tensions les plus élevées que nous avons enregistrées au cours de cette étude.

A. — Résultats expérimentaux.

Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans le tableau 1. La première colonne indique la durée au bout de laquelle une tension fixe s'était établie dans l'enceinte après une modification de la concentration de la solution sulfurique ; la flèche descendante ou montante indique que cette modification résulte d'une addition d'eau ou d'acide sulfurique concentré respectivement. La composition globale des solides est exprimée en moles H_2O par mole CS_3Na_2 . Les tensions f sont exprimées en millimètre Hg.

La figure 5 représente l'ensemble de nos résultats (tension f en fonction du degré hydratation n), à l'exception de ceux qui concernent les degrés d'hydratation compris entre CS_3Na_2 et $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ et qui nécessitent une discussion particulière.

B. — Discussion des résultats.

Trois domaines d'existence d'espèces chimiques définies apparaissent nettement sur le graphique de la figure 5. Pour chacun d'eux, une dilution ou une concentration de la solution sulfurique a occasionné un changement de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'enceinte

TABLEAU I

Poids de solide mis en œuvre	Durée jours	Composition	Densité de la solution sulfurique	t	Observations
<i>Série I : 201 mg</i>					
		0 H ₂ O			
		0	1,778	0,026	
	↓ 14	0,047	1,667	0,3	
	↓ 2	0,14	1,636	0,51	
	↓ 2	1,15	1,607	0,78	
	↓ 24	1,6	1,605	0,80	
	↓ 3	1,72	1,599	0,85	
	↓ 6	1,92	1,593	0,92	
	↓ 2	1,96	1,541	1,82	
	↓ 2	1,98	1,506	2,61	Composition fixe.
	↓ 3	2,02	1,460	3,96	
	↓ 2	2,56	1,449	4,3	Tension fixe.
	↓ 4	2,92	1,449	4,3	
	↓ 4	2,96	1,449	4,3	
	↓ 3	3,02	1,446	4,43	Composition fixe.
	↓ 4	3,02	1,438	4,64	
	↓ 3	3,86	1,428	4,92	
	↓ 4	3,96	1,422	5,1	Composition fixe.
	↓ 2	3,98	1,419	5,2	
	↓ 3	4,32			Gouttelettes de solution saturante.
<i>Série II : 160 mg</i>					
		2 H ₂ O			
	↓ 7	2			Composition fixe après additions successives de 1 cm ³ d'eau.
	↓ 7	2			
	↓ 11	2			
	↓ 2	2,56	1,449	4,3	Tension fixe.
	↓ 4	2,96	1,449	4,3	
	↓ 6	2,98			Composition fixe après additions successives de 1 cm ³ d'eau.
	↓ 3	3,03			
	↓ 4	3,04			
	↓ 3	3,88	1,428	4,9	
	↓ 2	3,98	1,422	5,1	
<i>Série III : 333 mg</i>					
		0 H ₂ O			
	↑ 1	3,99	1,424	5,05	
	↑ 3	3,03	1,450	4,3	Composition fixe.
	↓ 3	3,02	1,446	4,4	
	↓ 6	3,02	1,437	4,65	
	↓ 1	3,2	1,429	4,9	
	↓ 3	3,96	1,429	4,9	

TABLEAU I (suite).

Poids de solide mis en œuvre	Durée jours	Composition	Densité de la solution sulfurique	f	Observations
Série IV : 208 mg		o H_2O			Composition fixe après additions successives de 1 cm ³ d'eau.
	↓ 5	o	1,665	0,3	
	↓ 3	o	1,656	0,36	
	↓ 4	0,05	1,644	0,44	
	↓ 9	0,2	1,636	0,5	
	↓ 6	0,99	1,624	0,6	
	↓ 6	1,20	1,613	0,7	
	↓ 6	1,95	1,586	1,02	
Série V : 111 mg					
	↑ 8	1,47	1,659	0,42	
	↑ 18	1,38			
	↑ 4	1,29	1,672	0,28	
		1,03	1,683	0,22	

sans modifier la composition du solide. Nous avons donc isolé les 3 hydrates suivants :

$\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ qui est jaune
 $\text{CS}_3\text{Na}_2, 3 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CS}_3\text{Na}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ tous deux de couleur orange.

Ces couleurs sont caractéristiques.

A 20° C, le passage réversible du tétrahydrate au trihydrate se produit sous une tension de 4,9 mm celui du trihydrate au bihydrate sous une tension de 4,3 mm. Ces deux valeurs se retrouvent avec une concordance remarquable par hydratation et par déshydratation. Nous concluons donc à l'existence des deux équilibres monovariants suivants :

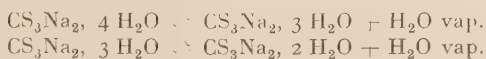


Fig. 5.

Le domaine du tétrahydrate est très petit. Sous des tensions supérieures à 5,2 mm Hg, cet hydrate fixe de l'eau et entre en déliquescence. Nous n'avons donc pas poussé nos mesures au-delà.

Par déshydratation, les sels à 4 et 3 molécules d'eau peuvent se maintenir quelque temps sous des tensions inférieures à celles de leur dissociation. Mais il ne s'agit là que d'un retard momentané de la transformation après lequel le système évolue spontanément pour se remettre dans les conditions d'équilibre.

Mis à part les retards temporaires dont il vient d'être question, tous les équilibres qui mettent en jeu des échantillons de degré d'hydratation égal ou supérieur à deux sont mobiles. Ils se caractérisent par des tensions que l'expérience reproduit systématiquement par hydratation et par déshydratation. Il n'en est plus de même entre le sel anhydre et l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. L'intervalle de composition correspondant est représenté à grande échelle par la figure 6. Les résultats de 3 séries distinctes de mesures y sont reportés.



Fig. 6.

Courbe A : début de la série I du tableau I, hydratation de CS_3Na_2 .

Courbe B : série IV du tableau I : hydratation de CS_3Na_2 .

Courbe C : série V du tableau I : déshydratation de $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

On remarque que le sel anhydre commence à fixer de l'eau à partir d'une tension de vapeur de l'ordre de 0,3 mm Hg. Ses deux courbes d'hydratation A et B sont distinctes. Mais toutes deux semblent indiquer une prise d'eau progressive qui mène au bihydrate, avec toutefois un ralentissement dans la région qui comprend la composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$.

Le terme de la dissociation du bihydrate est le sel anhydre. Les courbes de déshydratation du bihydrate ont la même allure générale que les courbes d'hydratation du sel anhydre. Mais dans l'ensemble, les résultats expérimentaux sont plus dispersés, et les tensions qui correspondent à un degré d'hydratation donné sont plus faibles que par hydratation.

Ces constatations appellent les remarques suivantes :

1° Lorsqu'on soumet le système à une légère variation de tension, quel qu'en soit le sens, le changement de composition globale de l'ensemble solide est le plus ample dans la région qui entoure la composition CS_3Na_2 , 1 H_2O . C'est l'inverse qui devrait se produire si un monohydrate se formait : le changement de composition devrait être le plus petit dans la région du monohydrate, et cela dans les conditions les plus défavorables où le domaine d'existence de cet hydrate serait très petit et où son réseau cristallin ne s'organiserait qu'avec difficulté. Car, une phase cristalline définie se manifesterait par sa composition fixe entre deux tensions limitées. Rappelons que la souplesse de notre méthode expérimentale a permis de définir sans ambiguïté le domaine du tétrahydrate qui ne s'étend pourtant que sur 0,3 mm.

Il faut donc admettre qu'à 20° C le trithiocarbonate de sodium ne donne pas d'hydrate défini de formule CS_3Na_2 , 1 H_2O .

2° La forme générale des courbes de la figure 6 laisse envisager l'intervention de solutions solides. Ces dernières se rendent souvent responsables de retards dans l'établissement des équilibres, retards qui se traduisent par des mesures de tension non reproductibles dans des conditions expérimentales apparemment identiques, par des tensions plus faibles par déshydratation que par hydratation, par l'absence de paliers de tension fixe.

Notons toutefois qu'en présence de solutions solides, les équilibres de tension s'établissent en général très lentement, ce qui ne semble pas le cas ici. Nous n'avons pas constaté de différence notable à ce point de vue entre les ensembles dont le degré d'hydratation va de 2 à 4 molécules d'eau d'une part et pour lesquels la formation de solutions solides est exclue, et ceux de composition comprise entre CS_3Na_2 et CS_3Na_2 , 2 H_2O d'autre part. Il est vrai qu'avec ces derniers, l'équilibre pourrait s'établir en deux temps : réaction tout d'abord rapide, suivie d'une évolution lente au cours de laquelle les variations de tension ne seraient pas décelables au bout de quelques jours.

Quoi qu'il en soit, une simple étude par hydratation isotherme ne suffit pas pour se prononcer.

Retenons pour l'instant que le trithiocarbonate CS_3Na_2 peut fixer de l'humidité dès que la pression de vapeur d'eau qui le surmonte dépasse 0,3 mm Hg. Une tension de 1 mm Hg est nécessaire pour qu'il se transforme à coup sûr en bihydrate. Entre ces deux tensions se produit l'hydratation selon un processus à élucider. L'examen des solides aux rayons X nous fournira des renseignements dans ce sens.

Rappelons en forme de conclusion les résultats indiscutables obtenus au cours de cette étude : existence de 3 hydrates définis de formule CS_3Na_2 , 4 H_2O — CS_3Na_2 , 3 H_2O et CS_3Na_2 , 2 H_2O , avec équi-

libre invariant à température donnée et en vase clos entre deux hydrates voisins. Ces résultats subiront eux aussi un contrôle par analyse radio-cristallographique.

CHAPITRE III

Mesure des tensions de dissociation des hydrates du trithiocarbonate de sodium.

A. — Généralités.

1^o Technique. — Le dispositif expérimental, schématisé par la figure 7 comprend :

- un ballon de 100 cm³ muni de son bouchon rodé,
- un tube manométrique de 10 mm de diamètre intérieur,
- une pompe à palettes Baudouin à 2 étages précédée d'un piège à anhydride phosphorique,
- une source de vapeur d'eau.

L'assemblage se fait par joints rodés. Des robinets permettent d'en isoler les différentes parties.

Pendant les mesures, le ballon est immergé jusqu'à la base de son rodage dans un thermostat à eau ou à glycol réglé au 1/10 de degré.

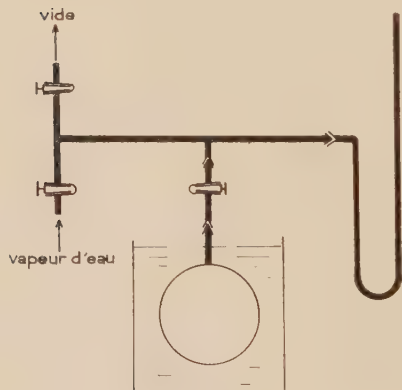


Fig. 7.

Le liquide manométrique est du mercure redistillé. Le remplissage du manomètre se fait après dégazage du verre à chaud et sous vide avec du mercure dégazé sous vide lui aussi et encore chaud, le tout en une opération.

Les différences de pression se lisent avec un cathétomètre au 1/20 de millimètre. Ce montage simple a été éprouvé en mesurant des tensions de dissociation connues d'hydrates

définis. Nous estimons pouvoir compter sur une précision de l'ordre du 1/10 de millimètre.

A titre d'exemple ; nous donnons ci-dessous les résultats obtenus avec l'iodure INa , $2 \text{H}_2\text{O}$, hydrate qui nous servira par la suite :

$t^\circ \text{C}$	25	30	35	40
$f \text{ mm Hg}$	2,7	3,7	5,3	7,7

Nos valeurs confirment celles données par D'Aus et Lax (Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer Verlag, 1949, p. 882).

2° Préparation des échantillons. — Elle se fait à température ambiante. Le ballon muni de son bouchon rodé est séché et vidé à la pompe avant d'être taré. Puis, il est garni de trithiocarbonate (1 à 2 g), refermé sans addition de graisse et maintenu sous vide jusqu'à poids constant. On connaît ainsi le poids de sel anhydre mis en œuvre.

Le ballon est mis en communication avec une source de vapeur d'eau de tension convenable. Pour choisir cette tension on utilise les résultats des études d'hydratation dynamique et isotherme. La prise d'eau est contrôlée par pesée. Cette dernière englobe l'eau fixée par le solide et la vapeur d'eau libre dans le ballon. Aux pressions qui interviennent, de l'ordre de 5 mm Hg au maximum, le poids de vapeur libre est négligeable. La pesée nous donne donc la composition de la fraction condensée du système que nous exprimons en moles d'eau par mole de trithiocarbonate anhydre.

3° Réalisation d'une série de mesures. — Le ballon est mis en place dans le thermostat et raccordé au manomètre préalablement séché. Pour chaque mesure, nous avons admis que l'équilibre était établi si deux visées au cathétomètre espacées de 24 heures indiquaient la même pression, aux erreurs de lecture près. Signalons qu'avant chaque lecture, il s'est avéré indispensable de soumettre le manomètre à de légères vibrations pour former les ménisques du mercure.

Les mesures se suivent par températures alternativement croissantes et décroissantes. Après un premier cycle de mesures, l'appareil est vidé par pompage. Les résultats sont retenus si les mesures d'un cycle ultérieur confirment celles du premier.

A la fin d'une série de mesures, le ballon est vidé à la pompe jusqu'à poids constant. On vérifie de la sorte que le trithiocarbonate n'a pas subi de décomposition. Le poids initial de sel anhydre se retrouve finalement à mieux que 1 p. 1 000 aussi longtemps que la température de 40°C n'est pas dépassée. Au-dessus, on décèle dans le ballon du gaz sulfhydrique qui doit provenir d'une réaction d'hydrolyse du trithiocarbonate.

B. — Résultats et discussions.

Des propriétés particulières nous amènent à discuter séparément les résultats obtenus dans 3 intervalles de composition.

1^o **Intervalle de composition de CS_3Na_2 à $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.** Dans cet intervalle, l'étude isotherme a révélé des singularités. Nous retrouvons ici des complications comparables : les tensions mesurées sont sujettes à des écarts dans des conditions expérimentales apparemment identiques.

Pour nous assurer que les écarts sont bien le fait du système et qu'ils ne proviennent pas d'accidents opératoires, nous avons répété plusieurs

TABLEAU II

Composition initiale de l'échantillon $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

t°		20°	25°	30°	35°	40°
Tensions en mm Hg	Valeur la plus forte.	1,1	1,4	1,8	3,3	4,0
	Valeur la plus faible.	0,5	1,1	1,7	2,3	3,3
	Écart	0,6	0,3	0,1	1,0	0,7

TABLEAU III

Composition initiale de l'échantillon $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

t°		20°	25°	30°	35°	40°
Tensions en mm Hg	Valeur la plus forte.	0,9	1,4	2,0	3,0	4,0
	Valeur la plus faible.	0,7	1,1	1,6	2,9	4,0
	Écart	0,2	0,3	0,4	0,1	0

TABLEAU IV

Composition initiale de l'échantillon CS_3Na_2 , 0,9 H_2O .

t°		20°	25°	30°	35°	40°
Tensions en mm Hg	Valeur la plus forte.	0,8	1,7	2,4	3,2	4,2
	Valeur la plus faible.	0,5	1,0	2,1	2,8	3,9
	Écart	0,3	0,7	0,3	0,4	0,3

fois des cycles de mesures avec différents échantillons. L'appareil est vidé fréquemment entre deux visées pour pallier à une rentrée d'air momentanée qui se serait produite en cours de manipulation. Cette cause d'erreur est plus à craindre qu'une véritable fuite de vide qui se décèle facilement au bout de quelques heures, même si elle est minime.

Malgré les précautions prises, les écarts entre les valeurs mesurées à une même température au cours de cycles successifs sur un même échantillon se confirment. Ces écarts varient de façon irrégulière. Au bout de quelques cycles, on peut relever, pour chaque température, un écart maximum comme le montre le tableau II.

Le tableau III correspond à une série de mesures sur un échantillon de même composition initiale que celui du tableau II mais de préparation distincte. D'un tableau à l'autre, les fluctuations apparaissent désordonnées.

Les mêmes remarques s'appliquent aussi aux résultats du tableau IV qui correspondent à un échantillon de composition initiale différente de celle des deux échantillons précédents.

Finalement, il s'avère impossible de définir une véritable courbe de dissociation du bihydrate. Toutefois si l'on porte tous les résultats expérimentaux dans le diagramme des pressions et des températures de la figure 8, il apparaît une limite supérieure de tensions, assez régulière, au-dessus de laquelle l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ est stable. On peut tracer de même une limite inférieure de tensions, moins régulière que la précédente, au-dessous de laquelle le trithiocarbonate anhydre est stable en présence de vapeur d'eau. Entre ces deux limites on ne peut garantir la pureté ni du sel anhydre, ni du bihydrate. En somme on retrouve jusqu'à 40° C les particularités révélées par l'étude isotherme à 20° C dans le même intervalle de composition.

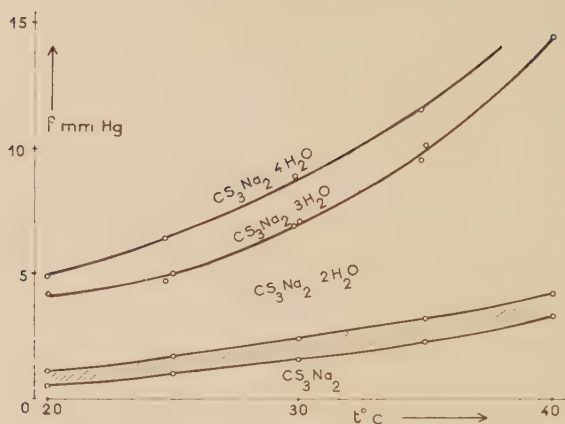


Fig. 8.

2° Intervalle de composition de $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

— Des séries de mesures ont été effectuées avec deux échantillons de composition distincte. Les résultats se reproduisent convenablement au cours d'une même série et concordent d'une manière satisfaisante avec les deux échantillons ainsi que le montre la courbe de la figure 8.

Composition initiale : $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$:

$t^\circ\text{C}$	25	30	35	40
$f\text{ mm Hg}$	5,0	7,1	10,1	14,4

Composition initiale : $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$:

$t^\circ\text{C}$	24,7	29,8	34,8
$f\text{ mm Hg}$	4,7	6,9	9,5

Ces résultats confirment l'équilibre monovariant décelé par l'étude isotherme.

3° Intervalle de composition de $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

— Nous avons éprouvé de sérieuses difficultés pour préparer des échantillons de degré d'hydratation moyen compris entre 3 et 4 et pour lesquels les mesures de tension de dissociation donnaient des résultats concordants.

Rappelons tout d'abord que le domaine d'existence du tétrahydrate est très petit à 20°C — de 4,9 à 5,2 mm Hg — de sorte qu'il devient délicat de mettre en œuvre une source de vapeur d'eau qui mène au-delà du trihydrate sans provoquer la déliquescence. C'est ainsi que dans la plupart des préparations, des gouttelettes de solution saturante se formaient par endroits à la surface des échantillons dès que la teneur moyenne en eau approchait de 4 moles par mole CS_3Na_2 . Lorsqu'on soutire de l'eau par pompage à un tel ensemble, il apparaît à la surface du solide des cristaux qui possèdent la couleur jaune caractéristique du bihydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alors que des gouttelettes de solution subsistent par ailleurs et bien que le degré d'hydratation moyen reste compris entre 3 et 4. En principe, cet ensemble devrait évoluer spontanément en vase clos pour développer au bout d'un temps suffisant une pression de vapeur d'eau qui serait la tension de dissociation du tétrahydrate à la température considérée. En fait, cristaux jaunes et gouttes de solution se maintiennent longtemps. De plus, on ne constate pas de variation de tension appréciable après plusieurs jours en thermostat. Il va de soi que toute tension mesurée dans ces conditions ne peut correspondre à un équilibre défini : tension de vapeur de la solution saturée, tension de dissociation du tétrahydrate et tension de dissociation du trihydrate contribuent à l'établissement d'une pression de vapeur d'eau dont la variation en fonction du temps se trouve être assez faible pour qu'elle puisse prendre l'apparence d'une tension fixe à température donnée.

Dans ce qui précède, gouttes de solution et cristaux jaunes se forment en quantité suffisante au moment de la préparation des échantillons pour que leur conservation ultérieure se constate *de visu*. Il faut envisager aussi l'éventualité de la présence de ces centres de perturbation dans un échantillon d'aspect homogène. Là encore, et pour les mêmes raisons, les tensions mesurées ne sont pas celles de la dissociation du tétrahydrate. On s'explique ainsi que nos mesures aient donné des résultats peu concordants dans l'ensemble.

Nous retenons les résultats d'une seule série, obtenus avec un échantillon de composition $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$, relativement éloignée de celle du tétrahydrate :

$t^\circ\text{C}$	20	24,7	29,8	34,8
f mm Hg	4,9	6,4	8,9	11,5

Ce choix s'appuie sur les arguments suivants :

a) la préparation de l'échantillon a été réussie sans que des gouttes de solution ou des cristaux de bihydrate fassent leur apparition ;

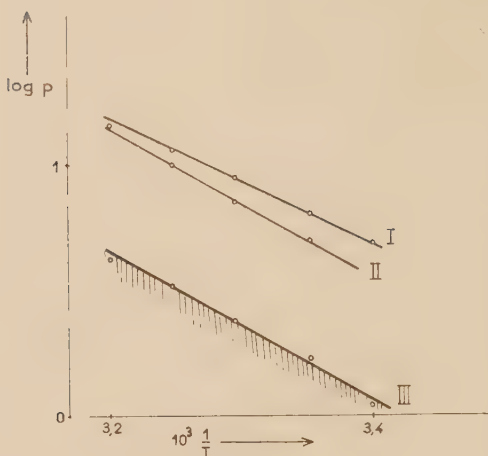
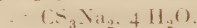


Fig. 9.

b) la tension mesurée à 20° C recoupe celle de l'étude isotherme ;

c) les points expérimentaux s'alignent convenablement selon une droite en représentation semi-logarithmique (fig. 9, courbe I).

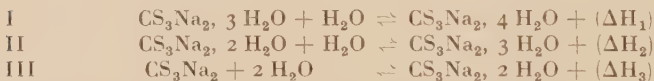
Rappelons que l'allure de l'isotherme du chapitre II ne laisse pas de doute sur l'existence de l'équilibre monovariant :



Une confirmation supplémentaire sera apportée par les rayons X.

C. — Enthalpies molaires de formation des différents hydrates.

Considérons les 3 équilibres suivants :



La figure 9 donne pour chacun d'eux, en représentation semi-logarithmique, la variation de la tension $\log p$ en mm Hg en fonction de l'inverse de la température absolue $\left(\frac{1}{T} \times 10^3\right)$.

Dans le domaine de température étudié, de 293° K à 313° K, les points expérimentaux relatifs aux équilibres I et II s'alignent bien selon une droite. On peut donc admettre que les enthalpies de réaction sont sensiblement constantes, ce qui autorise leur calcul par l'isochore de Van't Hoff :

$$(\Delta H)_{293}^{313} = n \frac{4,576 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1}.$$

Il vient :

$$(\Delta H_2)_{293}^{313} = -12\,600 \text{ cal. mole}^{-1}$$

$$(\Delta H_1)_{293}^{313} = -10\,600 \text{ cal. mole}^{-1}.$$

Les valeurs de tension choisies pour représenter l'équilibre III sont celles de la limite supérieure définie page 1241. On voit qu'en représentation semi-logarithmique, cette limite est proche d'une droite. La relation III ne s'applique qu'à ces conditions limites, avec :

$$(\Delta H_3)_{293}^{313} = -24\,000 \text{ cal.mole}^{-1}$$

comme ordre de grandeur de l'enthalpie molaire de formation du bihydrate.

1). — Méthodes de préparation des hydrates du trithiocarbonate de sodium.

Elles découlent des mesures de tension de dissociation dont elles constituent le prolongement pratique immédiat. Nous allons résumer les résultats les plus intéressants à ce titre tout en précisant quelques détails expérimentaux.

1° **Hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$.** — La figure 10 rappelle que le domaine de $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ est compris entre la courbe de dissociation de $\text{CS}_3\text{Na}_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ (AB) et une courbe limite (CD) au-dessous de laquelle le bihydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ est susceptible de perdre de l'eau. La courbe MN de cette même figure représente la dissociation monovariante de l'iodure $\text{INa}, 2 \text{H}_2\text{O}$ (nos mesures de la page 1239).

De l'ambiante à 40°C , cette courbe MN se situe entièrement dans le domaine d'existence à l'état pur du bihydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$. Il en résulte une méthode commode de préparation et de conservation de ce dernier. Il suffit de placer les cristaux préparés d'après la méthode de Yeoman dans un hygrostat en présence d'un mélange d'iodure de sodium anhydre et hydraté. Pour peu que la réserve des deux formes d'iodure soit suffisante, il devient même inutile de procéder à une

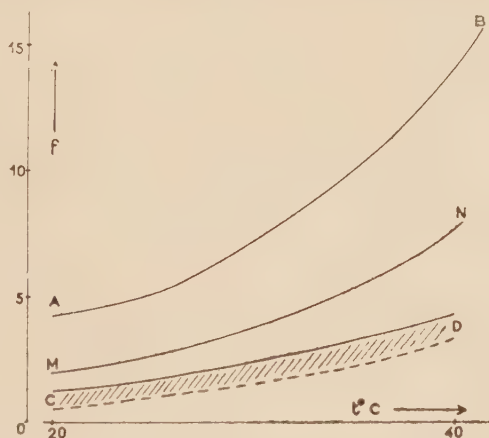


Fig. 10.

dessiccation minutieuse des réactifs utilisés pour préparer le trithiocarbonate. Le système à l'iodure de sodium assure alors le maintien d'une tension de vapeur sous laquelle la seule phase stable du système $\text{CS}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vap. est l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. On opère en dessiccateur sous vide avec un solide étalé en couche mince. De la sorte, le bihydrate est formé au bout de 24 heures au maximum, et il se conserve indéfiniment à la température ambiante.

Remarques. — 1° L'iodure de sodium donne facilement des hydrates plus riches, que $\text{INa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, et il peut passer en déliquescence à l'air ambiant. Après sa mise en place dans le dessiccateur qui sert d'hygrostat, et avant l'introduction du trithiocarbonate, il convient de s'assurer que le mélange est constitué uniquement d'iodure anhydre et d'hydrate $\text{INa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

2° Des essais préliminaires avaient montré que le trithiocarbonate anhydre rose se conserve en présence d'anhydride phosphorique. Les mesures de tension montrent que ce sel reste anhydre aussi longtemps que la tension de vapeur d'une enceinte reste inférieure à 0,3 mm Hg à 20°. Il existe toute une série de desséchants qui possèdent une tension de vapeur résiduelle inférieure à cette limite, notamment le silicagel, dont il faut toutefois se méfier, car son efficacité varie avec sa provenance et avec le traitement qu'il a déjà subi.

Hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. — Nous n'avons pas trouvé d'hydrate qui puisse tenir entre $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ le rôle que l'iodure de sodium assume en toute sécurité entre $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et le sel anhydre. C'est pourquoi, l'hygrostat est garni d'acide sulfurique à 55 p. 100, dont la tension de vapeur d'eau est de 4,43 mm Hg à 20° C, c'est-à-dire légèrement supérieure à celle de dissociation du trihydrate. Cette tension de vapeur diminue à mesure que la solution sulfurique fournit de l'eau au trithiocarbonate. Partant du bihydrate, avec 100 cm³ d'acide sulfurique, la préparation porte au maximum sur 3 g.

Hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. — Sa préparation à l'état pur est très délicate à cause de l'étroitesse de son domaine de stabilité. En opérant avec quelques décigrammes de sel dans un hygrostat garni d'acide sulfurique à 53 p. 100 et en contrôlant fréquemment par pesée la progression de l'hydratation, on arrive à préparer des échantillons de degré d'hydratation voisin de 4, mais le plus souvent légèrement supérieur.

CHAPITRE IV

Étude radiocristallographique du trithiocarbonate de sodium et de ses hydrates.

A. — Technique.

1° Généralités. — Nous utilisons la méthode des poudres avec un diffractomètre C. G. R. type 20. Nous passons sur les différents réglages et étalonnages usuels avec ce type d'installation. Il convient néanmoins de souligner l'importance particulière des réglages du zéro du goniomètre, du compteur et de l'échantillon.

Pour notre étude, nous avons utilisé les caractéristiques de fonctionnement suivantes :

- rayonnement X : CuK_α , $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ (monochromateur de Guinier) ; foyer du tube : $0,3 \times 5 \text{ mm}$;
- ouverture de la fenêtre du compteur et des collimateurs 0,3 et 4 mm respectivement ;
- vitesse de rotation de l'échantillon : 1 degré de Bragg en 3 minutes ;
- espacement des tops de repérage des angles : 1/10 de degré ;
- comptage : sensibilité en impulsions seconde 20 ou 40 ; inertie en seconde : 10.

2° Porte-échantillons. Habituellement, la poudre est soumise au rayonnement X sous la forme d'une plaquette confectionnée en saupoudrant d'un produit broyé « à mort » une couche de collodion étalée sur une lame de verre plane. Après prise du liant, la plaquette se descelle de la lame en conservant une face plane. Nous ne pouvons pas utiliser cette technique parce que nos produits sont déliquescents et parce qu'ils réagissent avec la plupart des liants usuels. Pour les protéger de l'humidité atmosphérique, nous avons utilisé deux types de porte-échantillons.

a) **Porte-échantillon cuvette.** — On creuse à l'acide fluorhydrique une cuvette de section rectangulaire ($20 \times 15 \text{ mm}$) et d'une profondeur de 0,5 mm dans une lame porte-objet en verre. Le produit est versé dans la cuvette et aplani avec une lame de verre. Puis on scelle avec une pellicule de polyéthylène de 4/100 mm d'épaisseur en la tendant au mieux.

Ce porte-échantillon peut servir de récipient réactionnel dans les études au cours desquelles le changement de composition du produit est suivi par pesée (hydratation, thermolyse).

Il suffit de détacher le polyéthylène avant chaque manipulation.

Ce procédé présente un inconvénient : si le collage du polyéthylène est défectueux, ou bien s'il ne réussit pas du premier coup, c'est la face de l'échantillon exposée aux rayons X qui subit en premier l'hydratation. C'est pourquoi nous avons utilisé un autre type de porte-échantillon pour la caractérisation des espèces définies.

b) Porte-échantillon cadre. On commence par bien coller la pellicule de polyéthylène sur l'une des faces d'un cadre en verre (section intérieure 20×15 mm). C'est cette face qui sera exposée aux rayons X. On ferme l'autre face avec une plaque de verre après avoir mis en place la poudre.

3° Vérifications. — Elles ont un double but :

a) contrôle des différents réglages de l'installation. On enregistre le spectre X du chlorure de sodium avec un échantillon sous forme

d'une plaquette usuelle. Les résultats sont comparés aux données de Swanson et Fugat (8) qui servent de référence ;

b) mise à l'épreuve des porte-échantillons en précisant plus particulièrement l'influence du polyéthylène qui se trouve sur le parcours du rayonnement incident et du rayonnement diffracté.

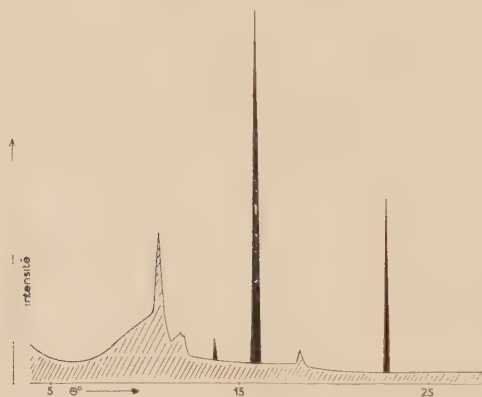


Fig. 11.

chlorure de sodium dans un de nos porte-échantillons (pics du chlorure en noir). Le polyéthylène est responsable de diffractions qui lui sont propres :

Angles de Bragg	10,75	11,8	18,15
Intensité	forte	faible	moyenne

Le pic le plus intense est symétrique. Sa position s'est avérée remarquablement fixe tout au long de notre étude. Nous avons pu

l'utiliser pour contrôler les réglages. En fait, ce pic émerge d'un anneau de diffusion engendré conjointement par le polyéthylène et par le verre du cadre dont le bord vertical reçoit du rayonnement X aux petits angles. Si des substances possèdent des raies de faible intensité dans cette région, elles risquent d'être masquées.

Le tableau VI donne, pour le chlorure de sodium, le spectre de référence et les résultats enregistrés d'une part avec une plaquette usuelle, d'autre part sous polyéthylène avec un de nos porte-échantillons (angles de Bragg θ et intensités relatives I_r). On voit que les angles se repèrent au 1/10 de degré près, y compris ceux des pics de faible intensité. L'ordre des intensités relatives des pics principaux se conserve généralement, mais avec des fluctuations plus importantes sous polyéthylène. Ces variations d'intensité sont attribuables en grande partie à la courbure de la surface de l'échantillon. On sait que la moindre courbure est responsable d'une modification non contrôlable de la focalisation du rayonnement diffracté. Il en résulte une altération de l'intensité enregistrée. Dans notre cas, il n'est guère possible de tendre suffisamment le film de polyéthylène pour qu'il se présente comme une surface rigoureusement plane. Il s'ensuit que pour déterminer les intensités d'un diagramme enregistré, nous nous sommes contenté de mesurer la hauteur des pics au-dessus de ce qui correspond à la partie hachurée de la figure 11, partie que nous considérons en bloc comme du fond continu.

TABLEAU VI

Référence		Plaquette		Sous polyéthylène			
				1		2	
θ	I_r	θ	I_r	θ	I_r	θ	I_r
13,68		13,7		13,7		13,7	
15,84	100	15,85	100	15,82	100	15,85	100
22,72	55	22,75	45	22,75	60	22,75	45
26,91		27		26,95		27	
28,23	15	28,35	10	28,25	17	28,3	15
33,10	6	33,25	17	33,15	50	33,2	6
36,5		36,6					
37,6		37,7					

Les intensités relatives d'un diagramme sont comptées en prenant comme base le pic le plus élevé auquel on attribue arbitrairement l'intensité 100.

Accidentellement, l'ordre des intensités de raies importantes peut s'inverser. C'est le cas du pic 33,15 des deux échantillons sous polyéthylène du tableau VI. Un tel accident est facilement démasqué en effectuant des déterminations avec plusieurs échantillons de préparation distincte.

B. — Caractérisation des phases définies du système :

CS_3Na_2 rose — H_2O vapeur.

1^o Préparation des échantillons. — Les résultats du chapitre précédent ont permis de dégager des méthodes de préparation du trithiocarbonate anhydre et de ses hydrates. Nous effectuons ces préparations directement dans des porte-échantillons du type cadre, en utilisant comme matière première le sel anhydre.

La première phase de la préparation s'opère dans une boîte à gants séchée à l'anhydride phosphorique : broyage du sel au mortier d'agate, remplissage du cadre en laissant tomber la poudre en filet mince, de manière à ce qu'elle se répande au hasard et qu'un remplissage régulier s'obtienne sans qu'il devienne nécessaire de tasser. Avant la fermeture du cadre, l'échantillon est placé sous vide jusqu'à poids constant. Cette précaution s'impose parce qu'il est difficile de maintenir dans la boîte à gants une atmosphère suffisamment sèche pour que le sel reste rigoureusement anhydre.

Pour préparer les différents hydrates, un cadre garni d'un poids connu de sel anhydre, est placé en hygrostat dans les conditions expérimentales précisées page 1245. La prise d'eau est contrôlée par pesée. Cette méthode a été utilisée parce que les cristaux des hydrates ne se prêtent pas à la pulvérisation par broyage au cours duquel ils se rassemblent en une galette plus ou moins plastique.

2^o Résultats. — Les résultats sont rassemblés dans les tableaux VII, VIII, IX et X qui donnent pour chaque sel :

- a) les angles de Bragg θ en degrés et fractions décimales ;
- b) les distances réticulaires d en angstrœm, d'après la relation $\lambda = 2d \sin \theta$ et en utilisant les tableaux de correspondance de Guinier (9) ;
- c) les intensités relatives I_r des raies principales ; celles des raies secondaires, qui sont nombreuses, n'ont pas été chiffrées.

Les angles sont repérés par la pointe des pics enregistrés. Les pics sont fins et symétriques avec tous les échantillons préparés par hydratation. Les diagrammes des échantillons préparés par déshydratation sont moins nets, surtout avec le sel anhydre. Ce dernier apparaît toujours moins bien cristallisé que ses hydrates. Nous reviendrons

sur ce point au chapitre V en le précisant à l'aide d'un exemple (p. 1262 et fig. 14). Les meilleurs enregistrements qu'il donne permettent toutefois une bonne caractérisation. Mais le repérage des angles est plus délicat qu'avec les hydrates.

Pour les intensités, nous avons pris la valeur moyenne de plusieurs

TABLEAU VII

CS_3Na_2 anhydre rose.

θ	I_r	d
5,3		8,33
9,55	15	4,64
12,8	15	3,476
13,4	15	3,323
16,1	100	2,777
16,8	25	2,664
19,3	20	2,330
20,6	20	2,189
21,45	15	2,106
21,7		2,083
23	20	1,971
23,2		1,955
24,3		1,871
24,7		1,843
25,2		1,809
26,2		1,744
27,5		1,668
28,4		1,619
29,9		1,545
30,25		1,528
30,8		1,504
32,5		1,433
33,4		1,399
33,7	10	1,388
36,55		1,293

déterminations effectuées avec des échantillons de préparation distincte. D'une préparation à l'autre, les fluctuations d'intensité peuvent dépasser 40 p. 100, surtout avec le bihydrate. Nous les attribuons aux faits suivants :

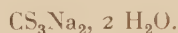
a) la face de l'échantillon exposée au rayonnement n'est pas rigoureusement plane ainsi que nous l'avons déjà signalé plus haut ;

b) la méthode de préparation de l'échantillon, par hydratation du sel anhydre dans les cadres, ne permet pas de contrôler la finesse des cristaux et n'exclut pas des orientations préférentielles dans la poudre ;

c) une légère compression de la poudre au moment de la fermeture du cadre, compression nécessaire à l'obtention d'une compacité suffisante de l'échantillon, peut favoriser elle aussi des orientations préférentielles.

L'influence de la forme et de la dimension des cristaux s'illustre bien dans le cas particulier du bihydrate qui donne facilement des

TABLEAU VIII



θ	I	d
4,4		10,04
8,8		5,03
9,95	10	4,45
11,9		3,74
13,2	8	3,373
13,6	10	3,275
14,8		3,015
15		2,976
15,7	15	2,846
16,3	15	2,744
17		2,634
17,25	20	2,597
17,75	100	2,526
20,25	30	2,225
21,5	15	2,101
22,4		2,021
23,45	15	1,935
25		1,822
25,7		1,776
26		1,757
26,7		1,714
27,2		1,685
27,45	10	1,670
27,8		1,651
28,2		1,630
29,5		1,564
30,05		1,538
30,8		1,504
31,3		1,482
31,7		1,465
32,4		1,437
34,35		1,365
35,9	10	1,313
36,35		1,299
37		1,279
37,55	10	1,263

cristaux relativement grands et de forme allongée. Le tableau XI permet de comparer les intensités relatives des raies principales données par :

1° des échantillons préparés in cadre à partir du sel anhydre broyé (résultats du tableau VIII) ;

2° du bihydrate précipité directement d'une solution hydro-alcoolique par de l'éther.

TABLEAU IX. — $\text{CS}_3\text{Na}_2, 3 \text{H}_2\text{O}$.

θ	I	d
7,05	50	6,27
7,55		5,86
8,1		5,46
12,4		3,586
12,95		3,437
13,35		3,335
13,85		3,217
14,1		3,161
14,4		3,097
14,95		2,985
15,15	60	
15,6	50	2,947
16,3		2,864
16,55	100	2,744
17,5	40	2,704
19,15		2,561
19,45	40	2,348
19,75		2,313
20,2		2,279
20,65		2,230
21,6		2,184
22,15		2,092
22,45		2,042
23,1		2,017
24,45		1,963
26,55		1,861
		1,723

Raie principale mise à part, l'ordre des intensités relatives est complètement bouleversé. Il s'agit là d'un cas particulier extrême qui a permis de vérifier que la position et la finesse des pics enregistrés ne subissent pas de modification.

Les quatre solides définis que nous avons isolés sont bien différenciés par leurs diagrammes X respectifs. Leurs systèmes cristallins restent indéterminés. L'identification de chacun d'entre eux est possible dans un mélange. Nous allons utiliser cette propriété pour vérifier les équilibres d'hydratation.

TABLEAU X. — $\text{CS}_3\text{Na}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$.

θ	I	d
7,95		5,56
12,5	50	3,558
14,35		3,107
15		2,976
15,6	40	2,864
15,85	30	2,820
16,15	80	2,769
17		2,634
17,3		2,590
19,2		2,342
19,45		2,313
19,95		2,259
21,4	20	2,111
22,7	100	1,996
23,65		1,920
25,05		1,819
26,05		1,753
27,2		1,685
29,65		1,557
30,1		1,535
30,7		1,508
31,1		1,491
31,8		1,461
32,15	20	1,447
34,1		1,373
36		1,310
36,8		1,285

TABLEAU XI

θ°	Ir	
	échantillon cadre	échantillon précipité
4,4	tf	8
8,8	tf	12
9,95	10	tf
13,2	8	20
13,6	10	tf
15,7	15	tf
16,3	15	tf
17,25	20	10
17,75	100	100
20,25	30	5
21,5	15	6
23,45	15	tf
26	tf	5
27,2	tf	12
27,45	10	tf
35,9	10	tf
37,55	10	20

tf = très faible.

C. — Étude des équilibres d'hydratation.

1^o Mode opératoire. — Des échantillons de degré d'hydratation moyen intermédiaire entre ceux des composés définis sont préparés en hygrostat dans des porte-échantillons du type cuvette préalablement tarés et garnis d'un poids connu de sel anhydre broyé. La prise d'eau est contrôlée par pesée.

2^o Résultats. — La figure 12 schématise les résultats les plus importants. Nous n'avons reporté que les raies principales, celles dont l'intensité relative est chiffrée dans les tableaux VII à X.

Pour chaque composition, les intensités relatives sont évaluées en prenant la raie la plus intense du diagramme comme base, même si l'échantillon correspondant est un mélange.

Degré d'hydratation supérieur à 4. L'échantillon de composition $\text{CS}_3\text{Na}_2, 4,2 \text{ H}_2\text{O}$, déjà mouillé par de la solution saturante, donne toutes les raies importantes du tétrahydrate. Il n'en apparaît pas de nouvelles. A la température ordinaire, le tétrahydrate est donc l'hydrate le plus riche du trithiocarbonate de sodium.

Intervalle de composition de $\text{CS}_3\text{Na}_2, 4 \text{ H}_2\text{O}$ à $\text{CS}_3\text{Na}_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$. — Un échantillon de degré d'hydratation 3,2 donne uniquement le système de raies du trihydrate avec une très bonne concordance des angles de diffraction et des intensités relatives.

Le tétrahydrate n'est pas manifesté sans doute parce qu'il se trouve en proportion trop faible dans le mélange. Les raies du tétrahydrate apparaissent avec des degrés d'hydratation plus rapprochés de 4. Mais alors, on retrouve au cours de la préparation des échantillons les inconvénients signalés page 1243 : apparition de gouttelettes de solution bien que le degré d'hydratation moyen soit encore nettement inférieur à 4. Les diagrammes X sont beaucoup moins nets dans ce cas.

Intervalle de composition de $\text{CS}_3\text{Na}_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$ à $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$. — On voit que l'échantillon de composition globale $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2,75 \text{ H}_2\text{O}$ ne donne que les raies du bihydrate et du trihydrate.

Dans cet intervalle de composition comme dans le précédent, les radiogrammes confirment les conclusions de nos mesures de tension.

Intervalle de composition de CS_3Na_2 à $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$. — Toutes les raies du spectre X d'un échantillon de composition $\text{CS}_3\text{Na}_2, 1 \text{ H}_2\text{O}$ appartiennent soit au sel anhydre soit au bihydrate. Le tableau XII

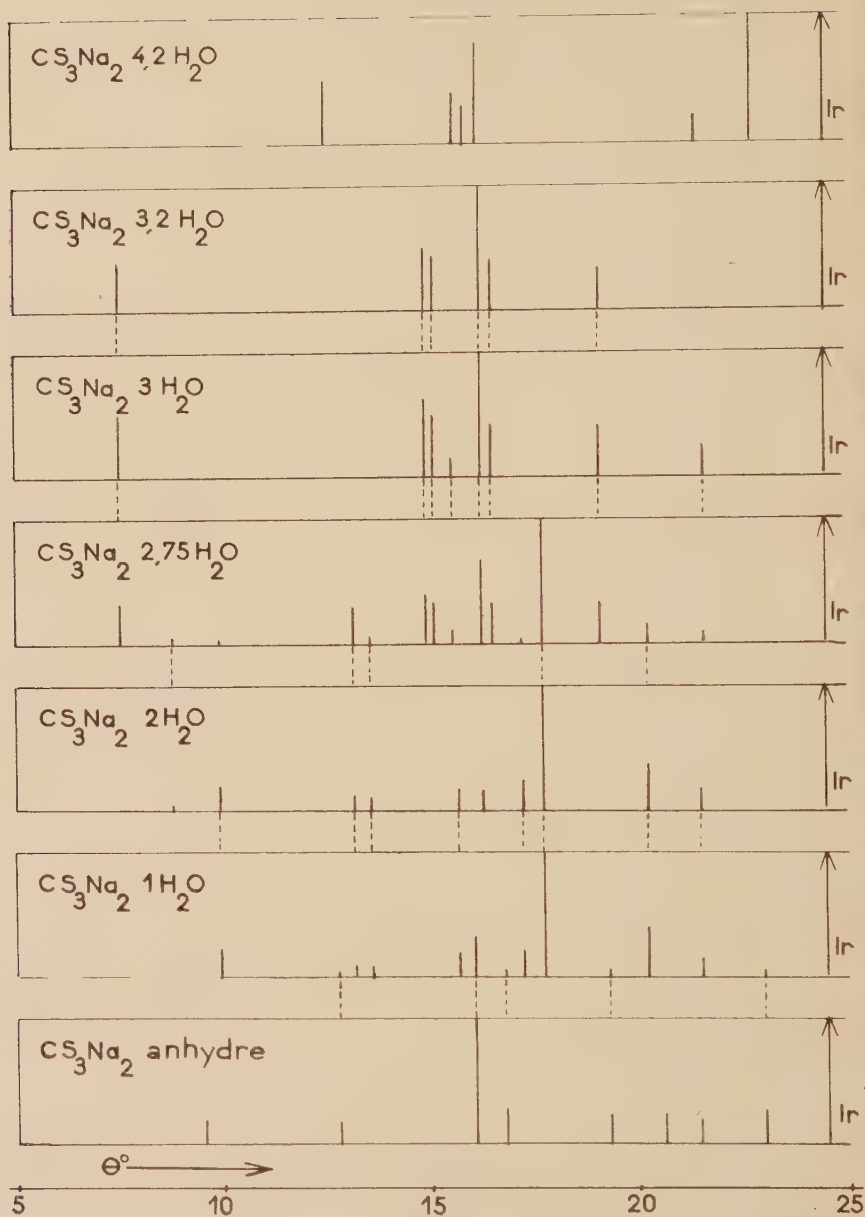


Fig. 10

précise la concordance remarquable dans la position des raies données d'une part par l'échantillon en question, d'autre part par le sel anhydre pur ou bien par le bihydrate pur suivant le cas. Il se confirme donc qu'il ne se forme pas de monohydrate dans nos conditions expérimentales.

TABLEAU XII

CS_3Na_2 anhydre	$\text{CS}_3\text{Na}_2, 1 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$
12,8	9,95 12,8 13,2 13,6 14,8 15 15,7 16,1	9,95 13,2 13,6 14,8 15 15,7
16,1	17 17,25 17,75	17 17,25 17,75
19,3	19,3 20,25	20,25
20,6	20,6	
21,45	21,45	
23	23 23,45	23,45

Nous étions arrivés à la même conclusion après une première discussion des résultats de nos mesures de tension. Le moment est venu de reprendre cette discussion pour tenter de reconnaître les facteurs responsables du mauvais établissement des équilibres entre le trithiocarbonate anhydre et son bihydrate.

3° **Discussion du système** $\text{CS}_3\text{Na}_2 - \text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O vap.}$ — Rappelons tout d'abord que l'hypothèse d'une formation de solutions solides avait été envisagée après notre étude isotherme du chapitre II. L'allure générale des courbes isothermes de la figure 6, se rapproche le plus de celle d'un type schématisé par la figure 13, où deux solutions solides limites, $\text{CS}_3\text{Na}_2, X \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2, Y \text{ H}_2\text{O}$, se trouvent à l'équilibre sous une tension fixe f_1 à une température donnée.

Supposons que notre système appartienne à ce type. Pour une composition globale $\text{CS}_3\text{Na}_2, 1 \text{ H}_2\text{O}$, il devrait être constitué, en plus de la vapeur d'eau, des deux phases limite $\text{CS}_3\text{Na}_2, X \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2, Y \text{ H}_2\text{O}$. Prenons X très différent de 0. L'incorporation d'un nombre appréciable de molécules d'eau dans le réseau du sel anhydre devrait se traduire par un déplacement des plans réticulaires de ce dernier. Il se trouve que nous n'en avons pas constaté. Compte tenu de la préci-

sion avec laquelle nous avons enregistré les diagrammes X, en particulier ceux du tableau XII, nous estimons que, si la solution solide CS_3Na_2 ,

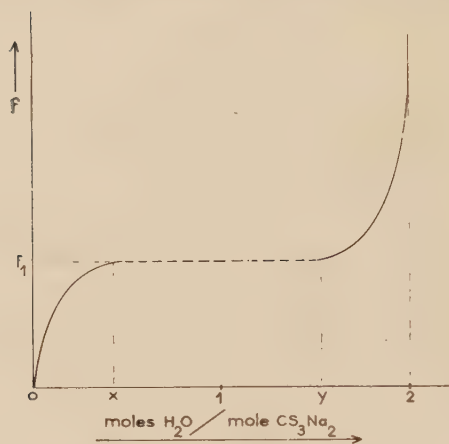


Fig. 13.

X H_2O existe, elle admet une composition limite assez proche de celle du sel anhydre pour que nos moyens expérimentaux n'arrivent pas à la déceler.

Une conclusion analogue s'appliquerait à une solution solide limite CS_3Na_2 , Y H_2O avec Y voisin de 2.

L'hypothèse concernant les solutions solides du type de la figure 13 peut donc être abandonnée.

Les irrégularités constatées lors de nos mesures de tension peuvent avoir d'autres causes. On a reconnu un certain nombre (voir par exemple la référence (10)). Nous allons n'en considérer que deux pour lesquelles nous avons recueilli des preuves expérimentales dans notre cas particulier.

a) **Dimension des cristaux de bihydrate.** — Dans nos études de dissociation, le bihydrate est préparé à partir du sel anhydre parce qu'on obtient de la sorte un produit mieux cristallisé que celui formé par déshydratation des hydrates supérieurs. Nous avons déjà mentionné la tendance de cet hydrate à donner des cristaux relativement volumineux qui ne se prêtent pas au broyage.

Le simple fait de mettre en œuvre un agrégat cristallin qui n'a été ni broyé ni tamisé suffit pour que des fluctuations apparaissent dans les tensions mesurées avec des échantillons distincts. D'ailleurs, on sait que pendant une déshydratation, les molécules d'eau éloignées de la surface d'un cristal volumineux ne peuvent s'échapper qu'après diffusion dans le cristal, processus généralement lent qui retarde donc l'établissement d'un équilibre de tension en vase clos quand il ne l'empêche pas.

On s'explique de la sorte que les courbes isothermes de déshydratation du bihydrate soient décalées vers des tensions plus faibles par rapport aux courbes isothermes d'hydratation du sel anhydre.

b) **Degré d'organisation du réseau du sel anhydre.** — Pour qu'un système du type :



soit thermodynamiquement défini, il faut que les deux solides possèdent chacun un réseau cristallin parfaitement organisé. Partant d'un premier solide bien cristallisé, il faut donc qu'au cours de la réaction qui mène à un état d'équilibre, le second apparaisse avec un réseau cristallin bien organisé lui aussi. Or, nous avons déjà signalé que les diagrammes X du sel anhydre rose présentent toujours des marques attribuables à un produit imparfaitement cristallisé. Suivant le degré d'organisation de son réseau, qui change d'un échantillon à l'autre, les grandeurs thermodynamiques de l'espèce considérée varient bien que cette espèce possède une composition chimique définie, d'où des tensions apparentes d'équilibre non reproductibles.

Imaginons en effet les deux cas limites suivants, faisant intervenir le sel anhydre soit à l'état cristallin, soit sous forme amorphe :

- I) CS_3Na_2 crist. + 2 H_2O vap. $\rightleftharpoons$ CS_3Na_2 , 2 H_2O crist.
(tension d'équilibre p' à la température T).
- II) CS_3Na_2 amorphe + 2 H_2O vap. $\rightleftharpoons$ CS_3Na_2 , 2 H_2O crist.
(tension d'équilibre p'' à la même température T).

Le système I, dans lequel n'interviennent que des solides cristallisés, doit être considéré comme stable par rapport au système II où l'une des phases solides est amorphe.

Hüttig et Lewinter (10) ont déjà discuté un problème comparable au nôtre. Nous leur empruntons les conclusions pratiques qui résultent de leurs considérations thermodynamiques :

a) A une température donnée, c'est toujours le système stable qui possède la tension la plus élevée : $p' > p''$.

b) Admettons maintenant que le sel amorphe du système II commence à cristalliser et que son réseau s'organise progressivement : les tensions p'' mesurées alors vont tendre vers une limite supérieure qui est p' .

Les tensions qu'on mesure dépendent donc du degré d'organisation atteint par le réseau du sel anhydre dans les différents échantillons étudiés.

Revenons à nos mesures de tension du chapitre III. Nos résultats expérimentaux n'avaient pas permis de définir une véritable courbe de dissociation du bihydrate en fonction de la température. Mais il était apparu une limite supérieure suffisamment régulière pour que nous lui appliquions la relation de Van't Hoff. Les renseignements X que nous avons rassemblés sur le sel anhydre nous empêchent d'affirmer que cette limite expérimentale correspond au cas idéal du système I, mais elle doit s'en rapprocher.

En résumé, les résultats expérimentaux que nous avons recueillis avec des ensembles de composition comprise entre CS_3Na_2 et CS_3Na_2 , 2 H_2O s'expliquent en mettant en cause d'une part un degré d'organi-

sation insuffisant du réseau cristallin du sel anhydre, d'autre part la dimension des cristaux du bihydrate, sans qu'il soit possible d'attribuer une part dominante à l'un ou à l'autre de ces deux facteurs.

D. — Conclusions.

Les résultats des mesures de tension de dissociation et de l'analyse cristallographique se confirment mutuellement en se complétant. Quatre solides définis ont été isolés et caractérisés dans le système CS_3Na_2 rose - H_2O vapeur :

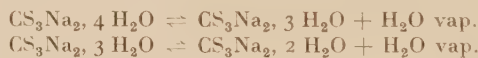


A température ambiante, le trithiocarbonate ne donne pas d'hydrate renfermant plus de 4 molécules d'eau, même au contact de sa solution saturante.

Le monohydrate signalé dans la littérature n'a pas été trouvé.

Entre le sel anhydre et le bihydrate, les équilibres s'établissent mal en vase clos. Nous en rendons responsables le degré d'organisation du réseau cristallin du sel anhydre et la dimension des cristaux du bihydrate.

Les 3 hydrates participent suivant le cas aux équilibres monovariants suivants :



CHAPITRE V

Allotropie du trithiocarbonate de sodium anhydre.

A. — Mise en évidence d'une nouvelle variété cristalline. Caractérisation aux rayons X (*).

L'étude de la thermolyse sous vide du trithiocarbonate de sodium, qui fait l'objet du chapitre suivant, montre que la décomposition de ce sel est à peine commencée à 140°C . Ainsi, après 10 jours à cette température et en vase clos, la perte de poids d'un échantillon de 2 g environ est de l'ordre de 3 p. 1 000 seulement. On peut donc négliger

(*) Dans tout ce qui précède, le sel anhydre n'intervient que sous la forme rose.

Les chapitres V et VI ont fait l'objet d'une publication partielle aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* : M. MAURIN et P. SILBER, Étude de la thermolyse du trithiocarbonate de sodium anhydre, *C. R.*, 1960, **251**, 2362.

ce début de décomposition. L'espèce chimique CS_3Na_2 se conserve jusque vers 140°C , mais elle subit une transformation allotropique. La nouvelle variété cristalline se conserve à la température ambiante. Lorsqu'on examine aux rayons X des échantillons qui ont été soumis à des recuits de plus en plus longs, on constate que les pics du sel anhydre rose s'élargissent à la base, puis se raccourcissent en s'ébréchant avant de disparaître. Simultanément, un nouveau système de pics se dessine progressivement. Des opérations distinctes donnent finalement des cristaux dont la couleur va du jaune sale au brun, mais qui possèdent tous le même diagramme X. Par la suite et pour simplifier, nous désignons la nouvelle variété par sa couleur brune pour la distinguer des cristaux roses. La couleur de ces derniers peut d'ailleurs se modifier aussi, du rose à l'orange, en particulier avec le traitement thermique subi par les échantillons. Toutes ces variations de teinte ne s'accompagnent d'aucun changement de composition décelable par les méthodes d'analyse chimique que nous avons employées.

Le tableau XIII rassemble les données X de la variété brune déterminées selon la technique utilisée pour le sel rose et exposée au chapitre IV. Les échantillons sont préparés par recuit sous vide, pendant 10 jours à 135° , ainsi qu'il sera précisé plus loin.

TABLEAU XIII
 CS_3Na_2 anhydre brun.

θ	$1r$	d
8,4		5,272
9,3		4,766
11,95		3,719
12,6	30	3,530
15	60	2,976
15,15	100	2,946
15,75		2,837
16,55		2,704
16,95	60	2,642
17,25	60	2,597
18,15 (*)		2,472
18,65	60	2,408
19,95		2,257
22	75	2,056
22,25		2,034
22,45		2,017
23,05		1,967
24,1		1,886
24,5		1,857
25		1,822

(*) Concordance avec un pic du polyéthylène.

Les figures 14 et 15 reproduisent des diagrammes tels qu'ils ont été enregistrés sous polyéthylène avec un échantillon de chaque variété cristalline. On voit que la différenciation des deux formes est facile. On note que le diagramme de CS_3Na_2 brun est plus net que celui des cristaux roses. Les pics sont plus fins et se détachent mieux du fond continu. A quelques exceptions près, le sel brun est toujours apparu bien cristallisé. Ce n'est pas le cas du sel rose. L'exemple de la figure 14 correspond à l'un des meilleurs enregistrements X obtenus avec ce dernier. Les pics d'intensité moyenne et faible y sont mal formés, traduisant par là une mauvaise organisation des plans réticulaires correspondants. Avec de nombreux échantillons, ces défauts étaient plus accusés que sur la figure 14, et de façon variable d'un échantillon à l'autre.

Remarque. — Au cours d'une préparation du trithiocarbonate par la méthode de Yeoman, des cristaux de la variété brune se sont formés sur les parois du ballon pendant la chauffe qui précède la précipitation du produit par l'éther. Ces cristaux s'agglomèrent en grains qui se retrouvent dans le produit final. Après séparation par triage manuel, analyses chimique et radiocristallographique montrent qu'il s'agit bien de cristaux de la forme brune. Leur apparition est attribuable à une surchauffe accidentelle du vase réactionnel.

B. — Essai de détermination d'une température de transition.

1° Mode opératoire. — L'analyse thermique différentielle n'a pas révélé de température de transition entre les deux variétés de CS_3Na_2 .

Nous avons soumis alors des échantillons de sel anhydre à des recuits isothermes sous vide, en échelonnant les températures jusqu'à 140°C .

La figure 16 schématise le dispositif expérimental. La température du four est réglée à $\pm 1^\circ\text{C}$ à l'aide d'un thermomètre à contact. Le tube-laboratoire en pyrex porte une gaine dethermomètre dont l'ex-

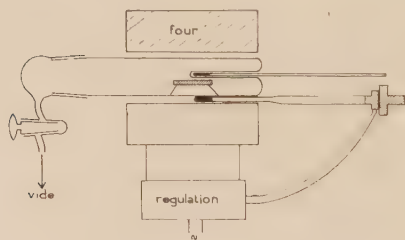


Fig. 16.

trémité se trouve immédiatement au-dessus de l'échantillon. Le solide est disposé dans un porte-échantillon du type cuvette de manière à pouvoir être passé aux rayons X avant et après recuit sans transvasement. Les précautions à prendre pour manipuler le sel anhydre sont celles déjà signalées précédemment.

PLANCHE I

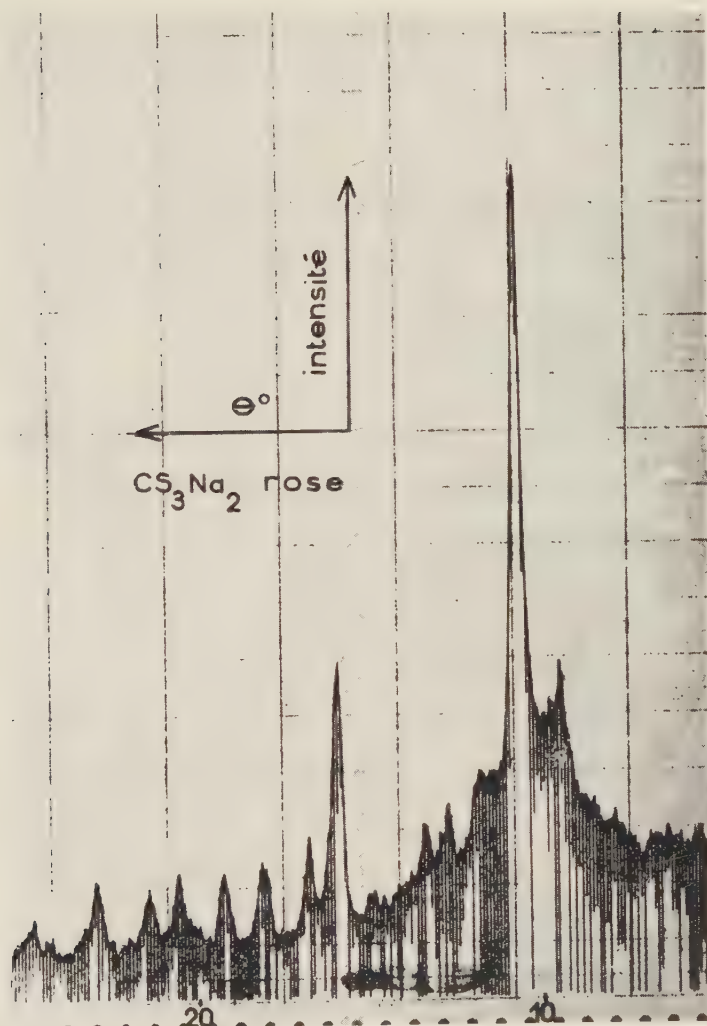


Fig. 11

Plaque I suite

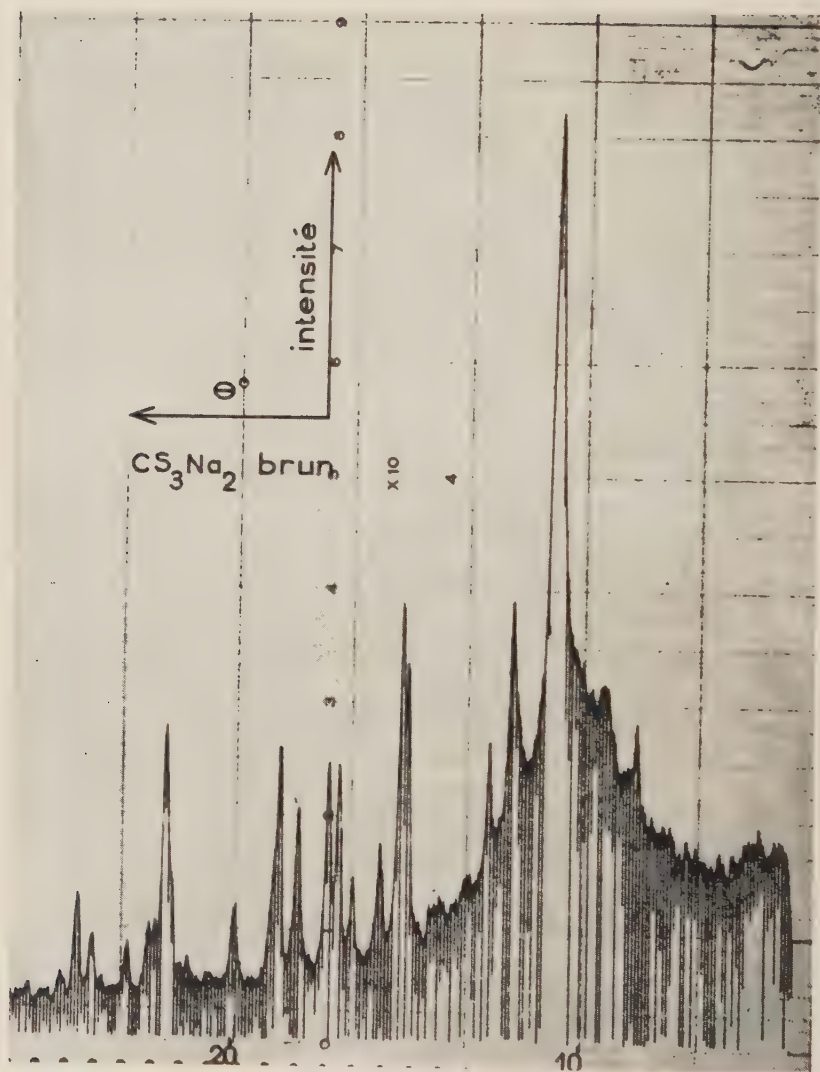


Fig. 10

2° **Résultats au départ du sel rose** (tableau XIV). — La transformation est commencée à 120°C où les raies les plus intenses de la forme brune se décèlent à côté de celles de la forme rose. Cette dernière domine encore après 4 jours de chauffe à 125° . Au cours de cet essai, l'intensité des raies de la forme rose n'a pratiquement pas changé, ce qui montre que la transformation est très lente. A 135° encore, après 24 heures de recuit, la raie la plus intense de la forme rose reste nette, mais la forme brune semble prépondérante.

Après un recuit de 9 jours à 130°C , le diagramme X est celui de la variété brune. On peut estimer que la transformation complète nécessite plusieurs jours à 135°C . Une température plus élevée est plus favorable, mais alors le trithiocarbonate se décompose. En tube scellé, sa décomposition est limitée. Un échantillon chauffé ainsi à 200° pendant 48 heures donne un excellent diagramme de la variété brune.

3° **Résultats au départ du sel brun.** — Les essais du paragraphe précédent montrent que la variété brune se forme aux dépens de la variété

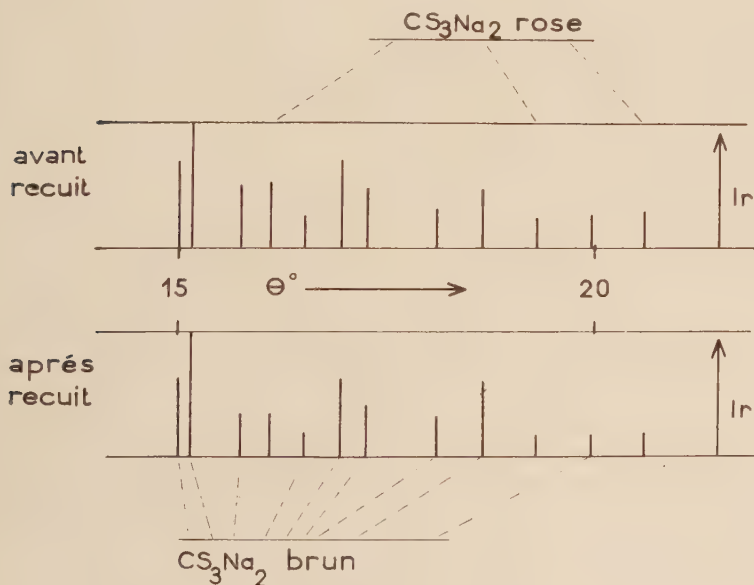


Fig. 17.

rose à 120° . Nous avons donc cherché à mettre en évidence la réaction inverse en chauffant un échantillon de la forme brune à des températures un peu inférieures, 100° et 85° . Les essais ont été poursuivis

TABLEAU XIV

θ°	Durée	Raies principales en θ° du diagramme N, après recuit des échantillons				Appréciations de l'intensité des raies principales
85	1 jour	Forme rose Forme brune	12,8	13,4	néant	16,10 16,80 t. forte
105	2 jours	Forme rose Forme brune	12,8	13,4	15,15	16,10 16,80 t. forte t. t. faible
120	2 jours	Forme rose Forme brune	11,95	12,65	13,4 15 15,15	16,10 16,80 16,95 moyenne moyenne
125	4 jours	Forme rose Forme brune	11,95	12,65	12,8 13,4 15 15,15	16,10 16,80 16,95 moyenne moyenne
130	9 jours	Forme rose Forme brune	11,95	12,65	néant 15 15,15	16,55 16,95 t. t. forte
135	1 jour	Forme rose Forme brune	11,95	12,65	15 15,15	16,10 16,55 16,95 t. t. faible moyenne

pendant 5 jours sans que la présence de la forme rose ait pu être décelée aux rayons X.

Dans le but d'amorcer la transformation, des cristaux roses ont été ajoutés à un échantillon de sel brun. La figure 17 schématise le diagramme X du mélange avant et après recuit de 5 jours à 100°C ; les intensités relatives y sont comptées en prenant comme base la raie la plus intense du mélange. On note que les raies de la forme brune n'ont pratiquement pas changé. L'intensité des 3 raies les plus importantes de la variété rose a diminué quelque peu. Par conséquent, la réaction $\text{CS}_3\text{Na}_2 \text{ brun} \rightarrow \text{CS}_3\text{Na}_2 \text{ rose}$ ne se manifeste pas à 100° ; il semblerait plutôt que le sel rose puisse donner des cristaux bruns à une température inférieure à 120° .

Des opérations effectuées en modifiant la vitesse de refroidissement des échantillons recuits donnent les mêmes résultats.

Aux températures inférieures à 100° , les mélanges de cristaux des deux formes sont inertes.

4° Conclusion. — Ces essais ne révèlent pas de température de transition entre les deux variétés de sel anhydre. Ils indiquent un domaine de température, de 100° à 120° , où la transformation $\text{CS}_3\text{Na}_2 \text{ rose} \rightarrow \text{CS}_3\text{Na}_2 \text{ brun}$ devient décelable. La vitesse de cette transformation n'est appréciable qu'au-dessus de 120° . Cette vitesse croît avec la température.

Par contre, la transformation inverse $\text{CS}_3\text{Na}_2 \text{ brun} \rightarrow \text{CS}_3\text{Na}_2 \text{ rose}$, ne s'est pas manifestée. La forme brune se maintient en présence de cristaux de la forme rose de la température ambiante jusqu'à celle de sa formation à partir des cristaux roses.

C. — Recherche d'un point de transition vers les basses températures.

Deux séries d'expériences ont été effectuées pour compléter l'étude qui précède vers les basses températures :

- a) essais avec des mélanges intimes de cristaux des deux formes ;
- b) essais avec des mélanges humectés d'une goutte de sulfure de carbone saturé d'iode (On sait que l'iode et le sulfure de carbone catalysent un certain nombre de transformations allotropiques, en particulier celles du soufre).

Les températures ont été échelonnées depuis l'ambiante jusqu'à celle d'ébullition de l'air liquide sous pression normale. Les échantillons sont examinés aux rayons X avant et après chaque essai. Ils sont préparés à l'abri de l'humidité dans des porte-échantillons du type cuvette.

Dans tout le domaine de température exploré, les mélanges des essais *a* et *b* apparaissent inertes, à une exception près. A 20° et en présence du catalyseur, on constate une transformation lente mais indiscutable des cristaux roses en cristaux bruns. Cet essai montre que, des deux formes cristallines du sel anhydre, c'est la variété brune qui constitue la phase solide stable à 20°, ce qui explique que la réaction CS_3Na_2 brun $\rightarrow$ CS_3Na_2 rose n'ait pas pu être décelée au-dessus de l'ambiante. Mais cette réaction ne s'est pas manifestée non plus au-dessous de l'ambiante, du moins jusque vers — 190°.

En conclusion, chaque fois qu'une transformation s'est produite au cours de nos différents essais, elle s'est déroulée dans le sens CS_3Na_2 rose $\rightarrow$ CS_3Na_2 brun. La température la plus basse à laquelle cette réaction a pu être mise en évidence est : 20° C. Par conséquent, les cristaux roses sont métastables par rapport aux cristaux bruns au-dessus de la température ambiante.

Dans tout le domaine de température exploré, la réaction inverse, CS_3Na_2 brun $\rightarrow$ CS_3Na_2 rose, n'a pas été décelée. Tout se passe donc comme s'il n'y avait pas de point de transition entre les deux variétés cristallines du trithiocarbonate de sodium anhydre.

D. — Essai de distinction des deux formes cristallines par les points de fusion.

Le trithiocarbonate anhydre se décompose avant de fondre. Dans un tube vidé d'air et scellé, la phase liquide apparaît à des températures allant de 220° à 250° suivant la vitesse de chauffe. Lors du refroidissement, le système est le siège de surfusions accentuées. De plus, il se forme des verres. Dans ces conditions, les courbes d'échauffement et de refroidissement en fonction du temps ne donnent pas d'indication utilisable.

Des observations ont été faites au microscope sur une platine chauffante. Quelques milligrammes de produit sont scellés sous vide dans des microtubes en verre spécial et de forme aplatie. Chaque tube est placé sur la platine déjà portée à une température donnée et fixe, ce qui limite la durée de chauffe et aussi la décomposition du produit.

Les déterminations sont peu précises. La fusion franche s'opère à $260^\circ \pm 5$, qu'on mette en œuvre des cristaux roses ou bruns. La distinction des deux formes par cette méthode échoue, surtout parce qu'au voisinage de la température de fusion la réaction CS_3Na_2 rose $\rightarrow$ CS_3Na_2 brun est rapide.

E. — Hydratation de la nouvelle variété par la vapeur d'eau.

1° Manipulation en hygrostat à température ambiante. — Le mode opératoire est le même que celui de la préparation de l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ (p. 1245). Un échantillon de CS_3Na_2 brun est mis sous vide dans un dessiccateur en présence d'un mélange d'iodure INa et $\text{INa}, 2 \text{H}_2\text{O}$. La prise d'eau est contrôlée par pesée. On laisse aller jusqu'à poids constant. Ensuite, on déshydrate sous vide sur anhydride phosphorique, également jusqu'à poids constant. Voici les résultats d'une expérience :

Poids de produit mis en œuvre . . .	0,2067 g
Prise de poids	0,0478 g
Perte de poids sur P_2O_5	0,0476 g

La prise de poids correspond à $\text{CS}_3\text{Na}_2, 1,98 \text{H}_2\text{O}$. Le produit formé est jaune. Il ressemble au bihydrate que nous avons isolé précédemment. Sa déshydratation restitue du trithiocarbonate anhydre.

Les différents stades de ces transformations ont été vérifiés aux rayons X en opérant dans des porte-échantillons du type cuvette.

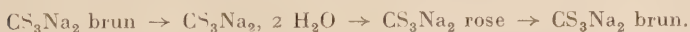
Voici nos conclusions :

a) Les deux variétés de trithiocarbonate anhydre donnent le même hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$.

b) La déshydratation du bihydrate conduit au trithiocarbonate rose.

Précisons que tout au long de notre travail, nous n'avons jamais obtenu de sel anhydre brun par déshydratation d'un hydrate.

Nous avons donc réalisé un cycle de transformations, dans le sens :



Ce cycle confirme l'allotropie mais ne permet pas de se prononcer sur la stabilité respective des deux formes de trithiocarbonate anhydre.

2° Étude de l'hydratation par voie isotherme. — Le principe et les détails de la méthode utilisée ont été décrits page 1229. A 20°C , les points expérimentaux s'alignent passablement selon une courbe qui monte progressivement jusqu'à l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ sans présenter de segment horizontal qui correspondrait au passage du sel anhydre à

ce bihydrate sous une tension fixe à la température de l'étude (fig. 18).

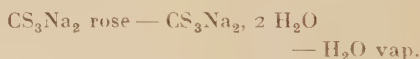
Des vérifications aux rayons X ont permis les constatations suivantes :

a) il n'apparaît pas d'autre hydrate cristallisé que celui à 2 molécules d'eau ;

b) après hydratation partielle de CS_3Na_2 brun, les diagrammes sont peu nets, sauf en ce qui concerne les raies du bihydrate ;

c) lorsque l'hydratation partielle de CS_3Na_2 brun est suivie d'une déshydratation, les échantillons renferment les deux variétés cristallines anhydres. Par déshydratation, l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ donne donc des cristaux roses même en présence de cristaux de la variété brune.

On retrouve donc en partie une situation comparable à celle qui a été discutée p. 1257 à propos du système :



Mais il s'ajoute ici une complication supplémentaire puisque la dissociation du bihydrate fournit toujours CS_3Na_2 rose. Comme l'hydratation du sel brun est irréversible, les tensions de la figure 18 ne sont pas des tensions d'équilibre. Il n'y

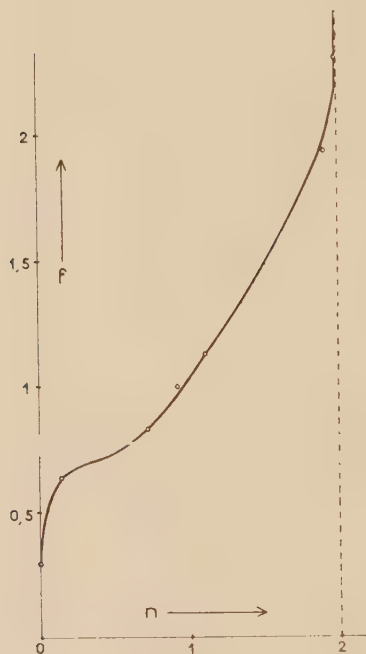


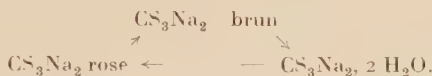
Fig. 18.

a donc pas lieu de s'étonner du fait que des expériences parallèles donnent des résultats divergents.

En entreprenant cette étude d'hydratation, notre intention était de déterminer l'enthalpie de formation du bihydrate à partir du sel anhydre brun et de la comparer à celle de la formation du même hydrate à partir du sel anhydre rose, dans le but d'obtenir un renseignement supplémentaire sur la stabilité respective des deux variétés de sel anhydre. Les propriétés du système s'opposent à cette détermination par la méthode expérimentale choisie.

Rappelons pour conclure le résultat important que fournit cette

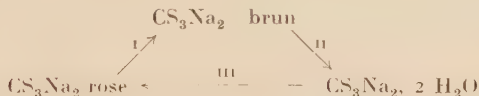
étude d'hydratation : confirmation de l'allotropie du trithiocarbonate de sodium anhydre par le cycle de réactions :



F. — Conclusions.

Chauffé sous vide, le trithiocarbonate de sodium anhydre ne se décompose pas avant 140°C , mais il subit une transformation allotropique. La nouvelle variété cristalline, de couleur brunâtre, se différencie bien de la variété rose par son spectre X Debye-Scherrer.

L'allotropie est confirmée par l'existence du cycle de réactions suivant :



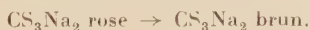
L'étude de ces réactions a permis d'établir les conclusions que voici :

1° Partant du sel rose, la transformation I, décelable à partir de 100° , s'effectue avec une vitesse appréciable à partir de 120° .

2° La vitesse de cette transformation I croît avec la température.

3° A 20° la transformation I a été mise en évidence dans un mélange de cristaux des deux formes humecté d'une goutte de sulfure de carbone saturé d'iode. Par conséquent, et compte tenu de ce qui précède, les cristaux roses sont métastables par rapport aux cristaux bruns au-dessus de 20° .

4° Lorsqu'une transformation se produit dans un mélange des deux variétés, elle se déroule toujours dans le sens :



La réaction inverse n'a pas été décelée au-dessous de la température ambiante.

5° Une fois la variété brune obtenue, le retour à la forme rose n'est possible que par voie indirecte, en passant par l'intermédiaire de l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ suivant les réactions II et III.

Cet ensemble cohérent de conclusions permet d'admettre que la transformation allotropique du trithiocarbonate de sodium anhydre est du type monotrope, la variété cristalline rose constituant la phase métastable.

Toutefois, le fait de ne pas avoir décelé de point de transition entre

les deux variétés cristallines de notre sel de sodium ne nous autorise pas à rejeter *a priori* l'éventualité d'une transformation énantiotrope. Car, la vitesse des transformations peut être très petite à basse température de sorte qu'il devient difficile de mettre en évidence un tel phénomène.

La figure 19 schématise la seule transformation énantiotrope qu'on pourrait envisager dans notre cas, compte tenu du fait que les cristaux roses sont métastables au-dessus de 20° C. Il faudrait que la ligne de transition se situe à une température inférieure à 20°. Représentons dans cette hypothèse la vitesse des réactions de l'équilibre :

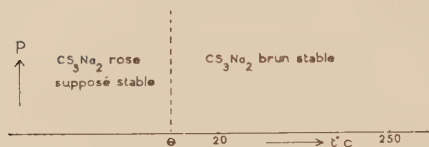


Fig. 19.



en fonction de la température (fig. 20 schématique, en tirets : courbe classique pour une transformation énantiotrope — en trait plein : allure de la courbe telle qu'elle ressort de notre étude radiocristallographique du début de ce chapitre).

Considérons successivement les réactions de part et d'autre de la température de transition θ .

1° La réaction CS_3Na_2 brun $\rightarrow$ CS_3Na_2 rose, qui devrait se produire aux températures inférieures à θ , n'a pas été observée dans le domaine de température exploré, même avec des échantillons renfermant les deux formes de sel anhydre en présence du mélange d'iode et de sulfure de carbone qui catalyse pourtant la réaction inverse.

Deux possibilités restent plausibles dans ces conditions :

a) la température de transition θ se trouve au-dessous de -190° où nous n'avons pas fait d'expériences ;

b) le point de transition se situe au-dessus de -190° , mais à une température encore suffisamment basse pour que la vitesse de la réaction en question soit pratiquement nulle.

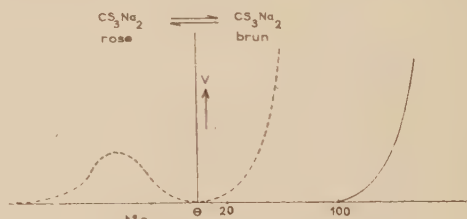


Fig. 20.

2° D'après nos expériences, la vitesse de la réaction :



est nulle jusque vers 100° , même lorsque les cristaux roses, métastables, sont intimement mélangés avec des cristaux bruns stables. Or, on sait que souvent, la présence de quelques germes de la variété stable suffit pour provoquer la transformation des cristaux métastables avec une vitesse qui dépend de la température, mais qui s'accroît considérablement à mesure que la température s'écarte du point de transition en s'élevant. Dans notre cas, il faudrait donc qu'avec un mélange intime de cristaux des deux formes, la vitesse de transformation reste nulle dans un intervalle de 100° au moins au-dessus du point de transition hypothétique, davantage si l'on admet comme nous venons de le faire plus haut que la transition s'effectue à une température très basse. Cela est certes possible. Mais compte tenu de l'ensemble de nos résultats expérimentaux, cela nous semble peu probable.

CHAPITRE VI

Thermolyse sous vide du trithiocarbonate de sodium anhydre

A. — Dissociation en vase clos.

Il est généralement admis que le trithiocarbonate de sodium se décompose sous l'action de la chaleur en donnant du sulfure de carbone et du sulfure de sodium. A notre connaissance, il semble qu'on se soit contenté jusqu'à présent de mettre en évidence qualitativement la présence de sulfure dans les produits de décomposition thermique d'un trithiocarbonate de composition mal connue (2) (3). Si l'on admet l'équilibre :



on doit pouvoir mesurer des tensions de dissociation en vase clos.

Le dispositif expérimental utilisé est comparable à celui qui a servi à mesurer les tensions de dissociation des hydrates du trithiocarbonate et qui permet de déterminer simultanément la variation de poids des échantillons (p. 1238 et fig. 7). La source de vapeur d'eau est supprimée. Un piège pour sulfure de carbone est intercalé avant la pompe à vide. Le thermostat est remplacé par un four réglé à l'aide d'un thermomètre à contact. Environ 2 g de sel anhydre sont mis en œuvre. L'appareil est soigneusement séché avant de chauffer. Les pressions sont lues avec un cathétomètre au 1/20 mm.

Nous avons effectivement mesuré des tensions de vapeur de sulfure de carbone, et ces tensions croissent avec la température. Elles sont de l'ordre du millimètre à 140° et atteignent 20 cm Hg à 220°, température à partir de laquelle le mélange réactionnel peut fondre. Mais les pressions mesurées ne représentent pas des tensions d'équilibre :

1° elles ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre ;

2° au cours d'une série de mesures sur un même échantillon, les tensions varient suivant qu'on opère par températures croissantes ou par températures décroissantes.

En outre, des réactions parasites se produisent entre le trithiocarbonate et ses produits de décomposition comme le montre l'analyse chimique des échantillons chauffés au-dessus de 200° et dont la perte de poids peut atteindre 19 p. 100. La totalité du sodium mis en œuvre comme thiocarbonate se retrouve dans le résidu solide. Les teneurs en soufre et en carbone ont diminué, mais de façon variable avec les conditions expérimentales.

Par conséquent, en vase clos, la dissociation thermique du trithiocarbonate de sodium n'est pas réversible et de surcroît, la réaction $\text{CS}_3\text{Na}_2 \rightarrow \text{SNa}_2 + \text{CS}_2$ ne représente que partiellement les transformations dont le système est le siège.

B. — Thermolyse sous vide entretenu.

Pour éviter les réactions parasites, nous avons soutiré le sulfure de carbone au fur et à mesure de sa formation tout au long de la pyrolyse du trithiocarbonate en entretenant dans l'enceinte un bon vide au moyen d'une pompe à débit élevé.

Des essais préliminaires ont été effectués au microscope à platine chauffante. Quelques cristaux de trithiocarbonate sont placés dans une chambre en verre constituée par un anneau à rodages plans fermé par deux disques de qualité optique. L'anneau porte une prise de vide latérale. Ces essais ont fourni les indications suivantes :

— une montée de température rapide amène la fusion des cristaux avant 260° ;

— lorsque la vitesse de chauffe ne dépasse pas 4°/minute, le produit reste solide ;

— à partir de 240°, la teinte des cristaux s'éclaircit ;

— au-dessus de 300°, le résidu solide est blanc.

Les essais portant sur 0,5 à 2 g du trithiocarbonate anhydre utilisent l'appareil du paragraphe précédent. Pour éviter la fusion, qui donne une masse noirâtre très agressive, la température est élevée progressivement en marquant des arrêts de 12 heures tous les 50° à partir de 150°. L'opération est terminée à 350°. Elle dure en moyenne 48 heures. Elle donne du sulfure neutre de sodium blanc, pulvérulent et bien cristallisé.

Voici un exemple de résultats obtenus :

	Observée	Calculée
Perte de poids de l'échantillon. . .	48,90 p. 100	49,38 p. 100 (pour la réaction $\text{CS}_3\text{Na}_2 \rightarrow \text{SNa}_2 + \text{CS}_2$)
Teneur en sodium (gravimétrie comme SO_4Na_2)	58,85 p. 100	58,91 p. 100 (pour SNa_2)

Le titre de notre sulfure est comparable à celui qu'on prépare dans l'ammoniac liquide par la méthode de Klemm (11) qui est considérée comme la meilleure méthode pour l'obtention du sulfure neutre anhydre de titre élevé. Notre produit est blanc alors que la thermolyse du sulfure acide de sodium selon Thomas et Rule (12), fournit du sulfure neutre grisâtre ou verdâtre. Après vérification expérimentale, nous estimons que notre méthode est supérieure à celle de Thomas et Rule. Elle donne plus facilement un sulfure neutre de degré de pureté plus élevé.

Le diagramme Debye-Scherrer de notre sulfure a été enregistré sous polyéthylène dans un de nos porte-échantillons du type cadre. Le tableau XV montre une concordance remarquable entre nos résultats et ceux de Zintl (13) qui servent généralement de référence.

TABLEAU XV

SNa_2 d'après Zintl			SNa_2 obtenu par pyrolyse de CS_3Na_2	
θ	Ir		θ	Ir
	trouvé	calculé		
11,75	F	44	11,75	50
13,6	f-tf	0,2	13,6	tf
19,5	ttF	100	19,45	100
23	m	31	23	20
24,1	tf	0,1	—	—
28,15	m	22	28,15	15
30,95	m-f	16	30,9	8
31,8	tf	0,1	—	—
35,3	F	53	35,25	20
37,8	m-f	14	37,75	f
41,85	m	20	41,85	10

tf = très forte ; F = forte ; m = moyenne ; f = faible ; tt = très faible.

En résumé, le trithiocarbonate de sodium abandonne du sulfure de carbone à partir de 140° sous vide. En vase clos, des réactions parasites se produisent. Mais si on évite la fusion, la pyrolyse sous vide entretenu constitue une méthode de choix pour préparer du sulfure neutre de sodium anhydre, bien cristallisé et d'un degré de pureté élevé.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les propriétés du trithiocarbonate de sodium CS_3Na_2 sont mal connues à cause des difficultés rencontrées pour préparer et pour conserver des échantillons purs. Le sel anhydre semble avoir été obtenu pour la première fois en 1957, sous forme amorphe (4). Plusieurs formules ont été proposées pour des hydrates, mais sans justification satisfaisante.

Nous avons isolé :

1^o trois hydrates définis : $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ qui est jaune, $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ tous deux de couleur orange. Le dernier des trois est l'hydrate le plus riche que donne notre sel de sodium à la température ambiante. Nous n'avons pas trouvé de monohydrate ;

2^o deux variétés allotropiques du sel anhydre. L'une est rose ; c'est celle qui se forme toujours par déshydratation des hydrates. La seconde est jaune brunâtre. On l'obtient en chauffant la première.

Nous avons caractérisé pour la première fois par leurs diagrammes de poudre ces trois hydrates et les deux variétés cristallines du sel anhydre. Leurs systèmes cristallins restent indéterminés. Leurs domaines de stabilité ainsi que les conditions de leur préparation ont été précisées. Les équilibres auxquels ils participent en vase clos, ou bien les réactions qui président à leur formation, ont été étudiées dans le détail.

Nos conclusions sont établies par recoupement ou par contrôle mutuel de plusieurs méthodes : analyse chimique, pesée continue, isothermes d'hydratation, mesure de tensions de dissociation, analyse radio-cristallographique.

Ce travail peut se diviser en deux parties :

A) Étude par différentes méthodes de l'hydratation du trithiocarbonate de sodium anhydre rose par la vapeur d'eau.

B) Allotropie et thermolyse sous vide de ce sel anhydre.

A

1^o Une première méthode repose sur la pesée continue à température ambiante. Il s'agit d'une adaptation à notre cas particulier de la méthode thermogravimétrique. Sous la forme utilisée, cette méthode s'est avérée délicate d'emploi. Elle est susceptible de révéler l'existence d'hydrates. Mais on peut craindre qu'elle n'indique pas tous les hydrates

qu'un sel est capable de donner en présence de vapeur d'eau, surtout si on ne multiplie pas les essais en modifiant les conditions expérimentales. Cette méthode nous a surtout servi à dégrossir le problème à l'étude en montrant que le trithiocarbonate de sodium anhydre commence à fixer de l'eau sous une tension de vapeur très petite et qu'il donne au moins deux hydrates.

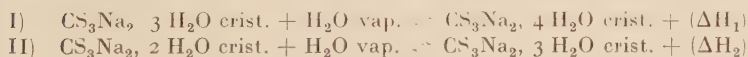
2° Ces premiers résultats nous ont amené à étudier les équilibres d'hydratation en vase clos et par voie isotherme, en utilisant une méthode qui permet d'une part de procéder indistinctement à l'hydratation et à la déshydratation avec beaucoup de souplesse, d'autre part de mesurer les tensions d'équilibre avec une précision suffisante.

A 20° C et mis à part les phénomènes auxquels participe le sel anhydre, l'isotherme présente l'allure générale bien connue d'une dissociation en « cascade ». Les trois hydrates définis interviennent successivement, avec équilibre invariant à la température de l'étude entre deux hydrates voisins. Le domaine d'existence du trihydrate et surtout celui du tétrahydrate sont petits : de 4,3 à 4,9 mm Hg pour le premier, de 4,9 à 5,2 mm Hg pour le second. Lorsque la tension de vapeur d'eau dépasse 5,2 mm Hg, le tétrahydrate passe en déliquescence.

Les équilibres s'établissent mal entre le bihydrate et le sel anhydre. Ce dernier peut commencer à fixer de l'eau dès que la tension de vapeur qui le surmonte dépasse 0,3 mm Hg. Mais d'un essai au suivant les isothermes d'hydratation ne se superposent pas. D'autre part, les isothermes de déshydratation du bihydrate sont décalées vers des tensions plus basses. Si on se basait exclusivement sur l'allure des courbes isothermes, on pourrait conclure à la formation de solutions solides.

3° Dans le but de délimiter les domaines de stabilité des hydrates isolés par l'étude isotherme, nous avons procédé à la mesure de leurs tensions de dissociation entre 20° C et 40° C. Au-dessus, l'hydrolyse du trithiocarbonate par la vapeur d'eau risque de perturber.

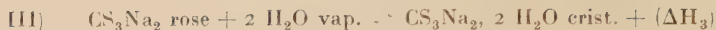
Deux équilibres monovariants sont nettement caractérisés :



avec : $(\Delta\text{H}_1)_{293}^{313} = -10,6 \text{ kcal.mole}^{-1}$

et : $(\Delta\text{H}_2)_{293}^{313} = -12,6 \text{ kcal.mole}^{-1}$

Entre le bihydrate et le sel anhydre, nous avons retrouvé jusqu'à 40° C des irrégularités comparables à celles enregistrées à 20° C. Mais il est possible de définir une limite supérieure de tensions au-dessus de laquelle le bihydrate est stable. Pour ces conditions limites, nous écrivons :

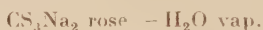


$$\text{avec :} \quad (\Delta H_3)_{293}^{313} = -24 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

comme ordre de grandeur de l'enthalpie molaire de formation du bihydrate.

Les méthodes de préparation des trois hydrates découlent de nos mesures de tension.

4° La diffractométrie X a d'abord servi à caractériser les espèces définies rencontrées au cours de l'étude d'hydratation, puis à contrôler les réactions auxquelles ces espèces participent dans le système :



Les diagrammes X confirment l'ensemble des conclusions relatives aux trois hydrates et aux deux équilibres monovariants I et II.

Entre le bihydrate et le sel anhydre, où les équilibres de tension s'établissent mal, les radiogrammes apportent les précisions suivantes :

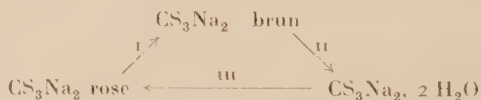
a) l'hypothèse d'une formation de solutions solides peut être écartée ;
b) la taille des cristaux du bihydrate est relativement plus grande que celle des cristaux des autres phases solides qui interviennent dans le système considéré ;

c) le sel anhydre rose est toujours assez mal cristallisé. Le degré d'organisation de son réseau change d'un échantillon à l'autre. Il en résulte une variation des grandeurs thermodynamiques de l'espèce de composition définie CS_3Na_2 , ce qui permet d'expliquer à la fois les irrégularités constatées lors des mesures de tension et l'existence d'une limite supérieure de tension qui correspond à l'équilibre III.

Parmi les nombreux facteurs responsables de perturbations dans les équilibres hétérogènes du type solide 1 $\rightleftharpoons$ solide 2 + gaz, nous retenons donc surtout, dans notre cas, d'une part la dimension des cristaux du bihydrate, d'autre part le degré d'organisation variable du réseau cristallin du sel anhydre rose.

B

5° Chauffé sous vide, le trithiocarbonate de sodium anhydre ne se décompose pas avant 140° C, mais il subit une transformation allotropique. L'allotropie est confirmée par le cycle de réactions suivant :



L'étude de ces réactions a permis d'établir les conclusions que voici :

a) Partant du sel rose, la transformation I, décelable aux rayons X

à partir de 100°C , s'effectue avec une vitesse qui croît avec la température.

b) A 20°C , la transformation I a été mise en évidence dans un mélange de cristaux des deux variétés humecté d'une goutte de sulfure de carbone saturé d'iode. Par conséquent, les cristaux roses sont métastables par rapport aux cristaux bruns au-dessus de 20°C .

c) Dans tout le domaine de température exploré, de -190°C à 260°C (fusion de la variété brune avec décomposition), la réaction CS_3Na_2 brun $\rightarrow$ CS_3Na_2 rose n'a pas été décelée.

Tout se passe comme s'il n'existait pas de point de transition entre les deux formes cristallines.

d) Une fois la variété brune obtenue, le retour à la forme rose n'est possible que par voie indirecte, en passant par l'intermédiaire de l'hydrate $\text{CS}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suivant les réactions II et III du cycle.

Cet ensemble cohérent de conclusions permet d'admettre que la transformation allotropique du trithiocarbonate de sodium anhydre est du type monotrope, la variété rose constituant la phase métastable.

Toutefois, comme les mélanges de cristaux des deux formes sont inertes au-dessous de la température ambiante, une allotropie, où les cristaux roses seraient stables à très basse température, n'est pas exclue. Cette éventualité est discutée; elle nous semble peu probable.

6° Chauffé sous vide, le trithiocarbonate de sodium anhydre abandonne du sulfure de carbone au-dessus de 140°C . En vase clos des réactions parasites se produisent qui laissent finalement un résidu solide de composition variable avec les conditions expérimentales. Mais si l'on évite la fusion, la thermolyse sous vide entretenu se déroule suivant la réaction :



Cette thermolyse constitue alors une méthode de choix pour préparer du sulfure neutre de sodium, anhydre et blanc, bien cristallisé, et de degré de pureté élevé.

Au total, ce travail représente la première étude systématique de quelques propriétés de l'espèce chimique CS_3Na_2 . Simultanément, il apporte une contribution intéressante à la connaissance des équilibres hétérogènes du type solide 1 $\rightleftharpoons$ solide 2 + gaz.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BERZÉLIUS. — *Ann.*, n° 2, 1826, **6**, 444.
- (2) GMELINS. — *Handbuch der anorg. chem. System*, n° 21, 1928, 775.
- (3) PASCAL. — *Traité de Chimie minérale*, Masson et C^{ie}, VI, 1934, 681.

- (4) INGRAM et TOMS. — *J. Chem. Soc.*, 1957, 4328.
- (5) YEOMAN. — *J. Chem. Soc.*, 1921, **119**, 38.
- (6) ZIMMERMAN. — *Mikrochemie*, 1943, **31**, 15.
- (7) GREENVALT. — *Ind. Eng. Chem.*, 1925, **17**, 522.
- (8) SWANSON et FUGAT. — *N. B. S.* 539, 1953, vol. II, 41.
- (9) GUINIER. — *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, 713.
- (10) HÜTTIG et LEWINTER. — *Z. Angew. Chem.*, 1928, **41**, 1034.
- (11) KLEMM, SODOMANN et LANGMESSER. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1939, **241**, 281.
- (12) THOMAS et RULE. — *J. Chem. Soc.*, 1913, **103**, 871.
- (13) ZINTL, ARDER et DAUTH. — *Z. Elektrochem.*, 1934, **40**, 588.

*Faculté des Sciences de Montpellier,
Laboratoire de Chimie Minérale
(Professeur P. SILBER).*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Liaison hydrogène dans les cristaux ioniques.

VU ET APPROUVÉ :

Montpellier, le 10 juillet 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

B. CHARLES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 10 juillet 1961.

Le Recteur de l'Académie de Montpellier,

RICHARD.

